



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**KRYSTALIZACE DVOUSLOŽKOVÝCH SMĚSÍ
POLYLAKTIDU A JEJICH MORFOLOGIE**

CRYSTALLIZATION OF BINARY POLYLACTIDE BLENDS AND THEIR MORPHOLOGY

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Michaela Debnáriková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Radka Bálková, Ph.D.

BRNO 2021

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1582/2020 Akademický rok: 2020/21
Ústav: Ústav chemie materiálů
Studentka: **Bc. Michaela Debnáriková**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Radka Bálková, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Krystalizace dvousložkových směsí polylaktidu a jejich morfologie

Zadání diplomové práce:

Stanovit vliv vybraných polymerních materiálů a soli na izotermickou a neizotermickou krystalizaci komerčně vyrobeného polylaktidu a jeho morfologii s cílem podpořit či změnit rychlost krystalizace. V literatuře vyhledat a vypracovat základní přehled odborných prací týkajících se krystalizace binárních směsí polylaktidu.

Termín odevzdání diplomové práce: 28.5.2021:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Michaela Debnáriková
student(ka)

Ing. Radka Bálková, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2021

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Diplomová práca sa zaoberá vplyvom polyvinylacetátu, polykaprolaktonu, poly(butylén-adipát-ko-tereftalátu) a mastenca, etylénvinylacetátu, polyetylénglykolu a citranu monosodného na tokové vlastnosti, mechanické vlastnosti a kryštalizačnú schopnosť PLA. Tokové vlastnosti boli študované pomocou indexu toku taveniny a mechanické vlastnosti pomocou ťahovej skúšky. Kryštalinita a kryštalizácia materiálov bola skúmaná pomocou diferenčnej kompenzačnej kalorimetrie a na polarizačnom optickom mikroskope s vyhrievaným stolíkom. Izotermická kryštalizácia bola sledovaná pri teplote 95 a 105 °C po dobu 3 h a neizotermická kryštalizácia bola meraná na kalorimetre pri dvoch rýchlostiach chladenia (1 a 10 °C/min). Pri izotermickej kryštalizácii pri 95 °C bol pozorovaný vznik hustejšej kryštalickej štruktúry a u väčšiny vzoriek došlo k navýšeniu kryštalického podielu. Vznik sférolitickej štruktúry bol pozorovaný pri 105 °C u vzoriek s 30 % PVAc, 30 % EVA a PEG. Zníženie rýchlosti chladenia na 1 °C/min pri neizotermickej kryštalizácii nemalo na kryštalizáciu väčšiny vzoriek výrazný vplyv; k zvýšeniu kryštalického podielu došlo len u vzoriek s PBAT a PEG, u ktorých sa následné topenie prejavilo dvojíťm píkom. Kryštalický podiel bol najvýraznejšie ovplyvnený prídavkom PEG. Všetky pridané zmesné zložky okrem PVAc ovplyvnili mechanické vlastnosti; PBAT, PCL, EVA a PEG zvýšili ťažnosť a znížili pevnosť a modul pružnosti. Ako najproblematickejší sa ukázal citran monosodný, pričom vzorky ktoré ho obsahovali nebolo možné podrobiť meraniu, kvôli vysokej krehkosti. Ako problematické sa tiež prejavili vzorky s vyššou koncentráciou kopolyméru EVA u ktorých došlo k jeho odmiešaniu.

KLÚČOVÉ SLOVÁ

Polylaktid, polyvinylacetát, polykaprolakton, poly(butylénadipát-ko-tereftalát), etylénvinylacetát, polyetylénglykol, zmesi, izotermická a neizotermická kryštalizácia, polarizačný mikroskop

ABSTRACT

Master thesis deals with the influence of polyvinylacetate, polycaprolactone, poly(butyleneadipate-co-terephthalate) and talc, ethylenevinylacetate, polyethylene glycol and monosodium citrate on the flow properties, mechanical properties and crystallization ability of PLA. The flow properties were studied using the melt flow index and mechanical properties were studied using a tensile test. The crystallinity was studied by differential scanning calorimetry and on a polarization optical microscope equipped with hot stage. Isothermal crystallization was performed at 95 and 105 °C for 3 h and non-isothermal crystallization was performed with a calorimeter at two cooling rates (1 and 10 °C/min). Upon the isothermal crystallization at 95 °C, the formation of denser crystalline structure was observed and the content of crystalline phase increased in most of the samples. The formation of spherulitic structure was observed at 105 °C in samples with 30 % PVAc, 30 % EVA and PEG. Reducing the cooling rate to 1 °C/min at non-isothermal crystallization had nearly no effect on the crystallization process of the most samples; the content of crystalline phase increased in the samples containing PBAT and PEG, which revealed double melting peak during subsequent heating. The crystalline fraction was the most significantly affected by the addition of PEG. All added polymers except PVAc affected the mechanical properties; PBAT, PCL, EVA and PEG increased the strain and decreased the strength and modulus of elasticity. The samples containing monosodium citrate showed unsatisfactory mechanical properties and could not be measured. The samples containing higher concentration of EVA copolymer showed the phase separation.

KEYWORDS

Poly(lactide), polyvinylacetate, polycaprolactone, poly(butyleneadipate-co-terephthalate), polyethylene glycol, ethylene vinyl acetate, blends, isothermal and non-isothermal crystallization, polarization optical microscopy

DEBNÁRIKOVÁ, Michaela. *Krystalizace dvousložkových směsí polylaktidu a jejich morfologie*. Brno, 2021. (70s). Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/131306>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Radka Bálková.

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som diplomovú prácu vypracovala samostatne a že všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citovala. Diplomová práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a môže byť využitá ku komerčným účelom len so súhlasom vedúceho diplomovej práce a dekana FCH VUT.

.....

podpis študenta

POĎAKOVANIE

Rada by som poďakovala vedúcej svojej diplomovej práce Ing. Radke Bálkovej, PhD. za jej odborný a ľudský prístup a za jej pomoc a cenné rady, bez ktorých by táto práca nevznikla. Ďalej by som rada poďakovala Ing. Pavlovi Huljakovi z Polymer Institute Brno za poskytnutie materiálu a odborné konzultácie. V neposlednej rade by som chcela poďakovať svojej rodine, priateľom a snúbencovi. Špeciálne by som chcela poďakovať mojim rodičom Jaroslavovi a Kataríne. Veľmi si cením Vašu podporu a nekonečné telefonáty v priebehu celého štúdia.

OBSAH

1	ÚVOD	8
2	TEORETICKÁ ČASŤ	9
2.1	Polylaktid	9
2.1.1	Kyselina mliečna (LA)	9
2.1.2	Možnosti výroby PLA	12
2.1.3	Morfológia PLA	15
2.1.4	Vlastnosti PLA	17
2.2	Modifikácie PLA	18
2.2.1	Zmesi PLA	20
2.3	Spracovanie PLA	25
2.4	Použitie PLA	26
2.5	Metódy charakterizácie	27
2.5.1	Ťahová skúška	27
2.5.2	Diferenčná kompenzačná kalorimetria (DSC)	28
2.5.3	Polarizačná optická mikroskopia (POM)	29
3	EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	30
3.1	Materiály	30
3.2	Charakterizácia vzoriek	32
3.2.1	Index toku taveniny	32
3.2.2	Mechanické vlastnosti v ťahu	33
3.2.3	Nadmolekulárna štruktúra	33
4	VÝSLEDKY A DISKUSIA	35
4.1	Objemový index toku taveniny	37
4.2	Mechanické vlastnosti v ťahu	38
4.3	Nadmolekulárna štruktúra	41
4.3.1	Nadmolekulárna štruktúra vyhodnotená z DSC – neizotermická kryštalizácia	41
4.3.2	Nadmolekulárna štruktúra PLA po izotermickej kryštalizácií	44
4.3.3	Nadmolekulárna štruktúra PLA vyhodnotená z POM	47
5	ZÁVER	56

6	ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK	59
7	ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY	61

1 ÚVOD

Polylaktid je termoplastický alifatický polyester vyrábaný z prírodných obnoviteľných zdrojov, ktorý podlieha hydrolytickej a biologickej degradácii. Pružné esterové väzby alifatických polyesterov sa môžu rozkladať na netoxické látky v rôznych roztokoch a pôsobením mikroorganizmov. To ich spolu s ich vlastnosťami ako sú biokompatibilita, mechanické a optické vlastnosti predurčuje byť jednými z najpotencijálnejších biologicky odbúrateľných polymérov. Väčší aplikačný rozsah polylaktidu, však môže byť limitovaný jeho vysokou tuhosťou, krehkosťou, nízkou tepelnou odolnosťou a tiež vysokou cenou, ktorá sa odvíja od ceny vstupných surovín. Zlepšenie mechanických vlastností a zníženie ceny materiálu sa v posledných rokoch dostalo do centra pozornosti mnohých výskumov po celom svete. Štandardne používaný polylaktid je amorfný. Jeho mechanické vlastnosti je možné zlepšiť zvýšením kryštalického podielu alebo posunom teploty sklovitého prechodu, čo spôsobuje vyššiu húževnatosť materiálu.

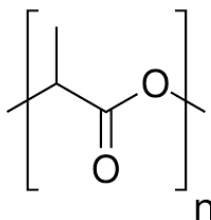
Potencionálnym spôsobom modifikácie vlastností polylaktidu je jeho miešanie s ďalšími biodegradovateľnými polyesterami. Týmto spôsobom je možné znížiť cenu výsledného materiálu ako aj zvýšiť kryštalický podiel a zlepšiť jeho mechanické vlastnosti. Ako zmesná zložka je k polylaktidu často pridávaný polyetylén glykol, polybutylénsukcinát, poly(butylén-adipát-ko-tereftalát), termoplastický škrob a iné. V tejto práci je študovaných celkom 6 zmesí, v ktorých zmesnú zložku predstavujú polyvinylacetát, polykaprolakton, poly(butylén-adipát-ko-tereftalát) a mastenec, etylénvinylacetát, polyetylén glykol a citran monosodný.

Teoretická časť tejto práce sa zaoberá polylaktidom, jeho syntézou, syntézou jeho monoméru, morfológiou, vlastnosťami ako aj jeho súčasným využitím. Práca sa v teoretickej časti ďalej bližšie zaoberá predovšetkým jeho modifikáciami v podobe zmesí a vplyvom zmesných zložiek na kryštalinitu polylaktidu, ktorá ovplyvňuje výsledné mechanické vlastnosti. Pre štúdium nadmolekulárnej štruktúry vzoriek bola v experimentálnej časti práce použitá diferenčná kompenzačná kalorimetria a polarizačná optická mikroskopia. Na kalorimetre boli vzorky podrobené neizotermickej kryštalizácii pri dvoch teplotách chladenia (1 a 10 °C). Boli sledované štrukturálne zmeny vzoriek na základe posunov teplôt charakteristických prechodov a hodnôt kryštalického podielu v závislosti na použitej rýchlosti chladenia. Vzorky boli taktiež podrobené izotermickej kryštalizácii pri teplotách 95 a 105 °C po dobu 3 h. Teploty boli zvolené s ohľadom na možný vznik dvoch kryštalografických modifikácií polylaktidu a to α a α' . Izotermická kryštalizácia bola ďalej študovaná pomocou optického polarizačného mikroskopu, ktorý umožnil sledovať vývoj kryštalickej štruktúry. Nakoľko kryštalinita vzoriek ovplyvňuje výsledné mechanické vlastnosti, boli vzorky taktiež podrobené ťahovej skúške. V experimentálnej časti práce sú uvedené všetky používané materiály, príprava vzoriek a podmienky testovania, po nej nasleduje prezentácia výsledkov spolu s diskusiou a záverom.

2 TEORETICKÁ ČASŤ

2.1 Polylaktid

Polylaktid (PLA) je alifatický, biologicky odbúrateľný, termoplastický polyester. Monoméry PLA pochádzajú z obnoviteľných zdrojov akými sú kukurica, zemiaky, cukrová trstina. Odpad tvorený výrobkami z PLA sa môže pri kompostovaní za vhodných podmienok rozložiť na oxid uhličitý a vodu, čo má za následok zníženie znečistenia životného prostredia. Vlastnosti PLA ako sú biokompatibilita a biologická rozložiteľnosť, vysoká mechanická pevnosť a modul pružnosti, transparentnosť, nízka toxicita a ľahká spracovateľnosť poskytujú tomuto polyméru potencionálne uplatnenie v oblasti medicíny alebo obalových materiálov. Avšak PLA sa taktiež vyznačuje vysokou tuhosťou a krehkosťou, zlou tepelnou odolnosťou a relatívne nízkou rýchlosťou kryštalizácie a preto je pre požiadavky priemyslu potrebná jeho modifikácia [1, 2].



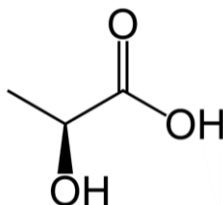
Obrázok 1 Polylaktid

Polylaktid má v závislosti na stereoregularite amorfnú alebo semikryštalickú povahu. Jej najbežnejšou prírodnou formou je jej L-forma (PLLA) a ako jej komonomér sa označuje už menej častejšia D-forma (PDLA), ktorá môže slúžiť pre optimalizáciu kinetiky kryštalizácie u niektorých výrobných procesov. V mnohých ohľadoch sa správanie PLA približuje správaniu polyetyléntereftalátu (PET) alebo tiež polypropylénu (PP) a polystyrénu (PS) [1, 2].

Existujú dva hlavné spôsoby výroby PLA a to priama polykondenzácia kyseliny mliečnej (LA) alebo jej esteru a polymerácia s otvorením kruhu (ROP).

2.1.1 Kyselina mliečna (LA)

Kyselina mliečna (2-hydroxypropionová) je najčastejšie používanou organickou kyselinou v potravinárskom, farmaceutickom, kozmetickom a chemickom priemysle. Jej výroba v súčasnej dobe priťahuje veľké množstvo výskumov. Schéma štruktúry LA je znázornená na obr. 2 [3].



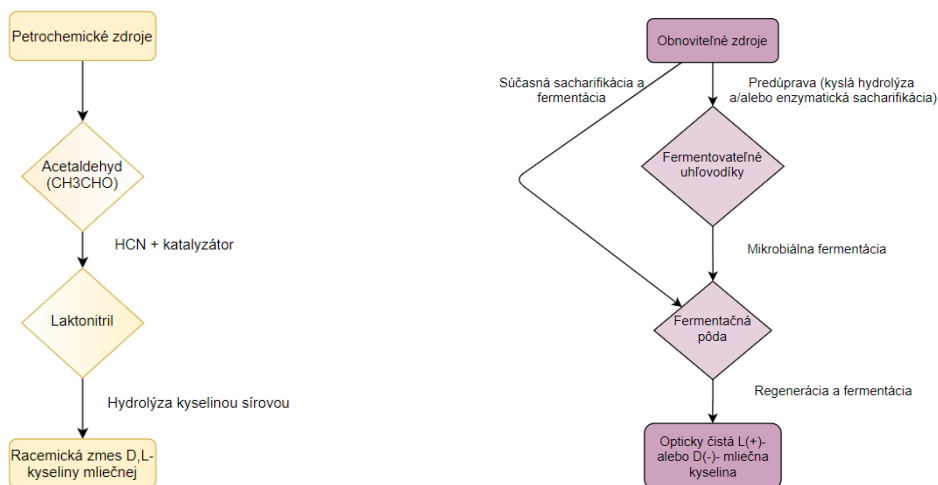
Obrázok 2 Schéma štruktúry kyseliny mliečnej

Kyselina mliečna prirodzene existuje v dvoch optických izoméroch ako D-kyselina mliečna a L-kyselina mliečna. Zvýšené hladiny D-izoméru sú pre človeka škodlivé a preto je preferovaným izomérom pre potravinársky a farmaceutický priemysel L-kyselina mliečna. Kyselinu mliečnu ide komerčne vyrábať chemickou syntézou alebo fermentáciou. Výsledkom chemickej syntézy je obvykle racemická zmes dvoch izomérov zatiaľ čo fermentačný proces môže poskytnúť opticky čistú formu LA alebo racemátu, v závislosti na mikroorganizmoch, substrátoch a podmienkach fermentácie použitých vo výrobnom procese [3, 4].

2.1.1.1 Chemická syntéza LA

Komerčný proces chemickej syntézy je založený na laktonitrile. Kyanovodík sa pridá k acetaldehydu v prítomnosti bázy za vzniku laktonitrilu. K tejto reakcii dochádza v kvapalnej fáze pri vysokých atmosférických tlakoch. Surový laktonitril sa izoluje a čistí destiláciou. Potom sa hydrolyzuje na LA pomocou koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej alebo kyseliny sírovej, za vzniku odpovedajúcej amónnej soli a LA. Kyselina mliečna sa následne esterifikuje metanolom za vzniku metyllaktátu, ktorý sa odstráni a čistí destiláciou. Následne sa hydrolyzuje vodou za prítomnosti kyslého katalyzátoru za vzniku LA a metanolu, ktorý sa recykluje. Schéma procesu je uvedená na obr. 3 [5].

Metódou chemickej syntézy je možné získať racemickú zmes LA. Možné spôsoby chemickej výroby sú bázičky katalyzovaná degradácia cukrov, oxidácia propylenglykolu, reakcia acetaldehydu, oxidu uhoľnatého a vody pri zvýšenej teplote a tlaku, hydrolýza kyseliny chlórpropiónovej, fermentácia sacharidov a oxidácia propylénu kyselinou dusičnou [5].



Obrázok 3 Zjednodušená schéma chemickej syntézy LA (vľavo) s syntézy LA fermentáciou (vpravo)

2.1.1.2 Syntéza LA fermentáciou

Proces fermentácie je charakterizovaný biologickou degradáciou substrátu (glukózy) populáciou mikroorganizmov (biomasy) na metabolity ako je kyselina citrónová a LA. Baktérie mliečneho kvasenia (LAB) môžu byť homofermentatívne alebo heterofermentatívne a môžu produkovať buď L, D alebo racemickú zmes LA. Homofermentačným kvasením dochádza, z jednej molekuly glukózy, k vzniku dvoch molekúl pyruvátu. Heterofermentačným kvasením vzniká z jednej molekuly glukózy jedna molekula pyruvátu a ďalšie látky akými sú organické kyseliny, alkoholy, aldehydy, oxid uhličitý, ketóny apod. Významná výhoda oproti chemickej syntéze je, že biologická produkcia môže využívať lacné suroviny akými sú srvátka, melasa, škrobový odpad, repa, trstinový cukor a iné materiály bohaté na sacharidy. Fermentačný produkt s vysokou čistotou je možné získať použitím čistého substrátu ako je sacharóza z cukrovej trstiny a cukrovej repy, čo má za následok zníženie nákladov na čistenie. Proces výroby LA je reprezentovaný schémou na obr. 3 [6, 7].

Dnes je približne 90 % komerčne vyrábanej LA produkovaných fermentáciou kukurice. Výhodou škrobových materiálov pri výrobe je, že škrobové materiály môžu zabrániť represii glukózy, ku ktorej dochádza keď vysoká koncentrácia glukózy v médiu inhibuje rast baktérií mliečneho kvasenia. Lignocelulózová biomasa je tiež sľubným zdrojom pre produkciu LA, pretože sa jedná o najväčší globálny zdroj biomasy. Môže byť použitá k získaniu cukrových roztokov, ktoré sú využívané pre výrobu LA, zahrňujúcu nasledovné kroky:

- a) Predúprava k rozloženiu lignocelulózovej štruktúry,
- b) enzymatická hydrolýza k depolymerácii lignocelulózy na fermentačné cukry,
- c) kvasenie cukrov na LA.

Kyselinu mliečnu je možné tiež vyrábať zo srvátky, ktorá je hlavným vedľajším produktom pri výrobe syra. Srvátka je veľmi účinná a vhodná surovina pretože sa skladá z laktózy, bielkovín, tukov, vitamínov rozpustných vo vode, minerálnych solí a ďalších základných živín pre mikrobiálny rast. Ďalej je možné LA vyrábať napríklad z glycerolu alebo mikrorias [7].

Mikroorganizmy používané pri fermentácii je možné rozdeliť do dvoch skupín a to na baktérie a huby. Výber použitého druhu mikroorganizmu závisí na sacharide, ktorý má byť fermentovaný, pretože metabolizmus mikroorganizmov sa líši podľa zdroja uhlíku. Väčšina baktérií mliečneho kvasenia sú koky a nie sú schopné syntetizovať ATP dýchaním, pričom ich hlavným konečným produktom, z energeticky úspornej fermentácie cukrov, je LA. Obvykle majú LAB vysokú toleranciu voči kyselinám a môžu prežiť pri pH 5 a nižšom. Ich vysoká znášanlivosť s kyselinami im dáva konkurenčnú výhodu oproti iným baktériám. Optimálna teplota pre rast sa pohybuje medzi jednotlivými rodmi od 20 do 45 °C. Baktérie mliečneho kvasenia majú zložité požiadavky na živiny kvôli svojej obmedzenej schopnosti syntetizovať vitamíny B a aminokyseliny a preto vyžadujú pre rast nutrične bohaté médium. Mnoho LAB produkuje len jeden izomér LA, ale v závislosti na fermentačných podmienkach môže byť vyrobené aj malé množstvo oboch

izomérov. Organizmy, ktoré produkujú D alebo L izomér, majú dva enzýmy laktátdehydrogenázy (LDH), ktoré sa líšia svojou stereošpecifitou [7].

Väčšina procesov výroby LA je realizovaná pomocou LAB, avšak existujú aj vlákňité huby ako je napríklad *Rhizopus*, ktoré môžu k produkcii LA využiť glukózu aeróbne. Niektoré druhy húb *Rhizopus* majú amylolytickú enzymatickú aktivitu, ktorá im umožňuje prevádzať škrob na LA priamo. Pri hubovej fermentácii je dosahovaná len nízka rýchlosť produkcie čo je vysvetlené obmedzeným prenosom hmoty. Nižšie výtťažky sa tiež pripisujú tvorbe vedľajších produktov akými sú kyselina fumarová a etanol [7].

Okrem zdroja substrátu a mikroorganizmov existujú parametre, ktorými je možné ovplyvniť účinnosť fermentácie, ako sú pH a teplota média, zdroje dusíku a vitamínov, fermentačné operácie a tvorba vedľajších produktov. Podľa množstva produkovanej LA klesá hodnota pH. Pre kontrolovanie pH sa do média pridáva zásada, ako uhličitan vápenatý, hydroxid vápenatý alebo hydroxid sodný, pretože v kyslom prostredí je produkcia LA buď žiadna alebo minimálna. Hodnota pH približne 6,5 je optimálna pre rast a produkciu LA [7].

Teplota je tiež jedným z dôležitých parametrov pre rast baktérií a súvisí s kinetickými parametrami rastu LAB, produkciou LA a spotrebou substrátu. Medzi LAB bola väčšina štúdií produktivity LA realizovaná pri teplotách v rozmedzí od 30 do 43 °C [7].

2.1.2 Možnosti výroby PLA

Polylaktidy sa v zásade syntetizujú dvomi hlavnými spôsobmi, a to polykondenzáciou LA alebo polymeráciou laktidu s otvorením kruhu ROP. Spomínané spôsoby výroby PLA je možné vidieť na obr. 4.

2.1.2.1 Polykondenzácia

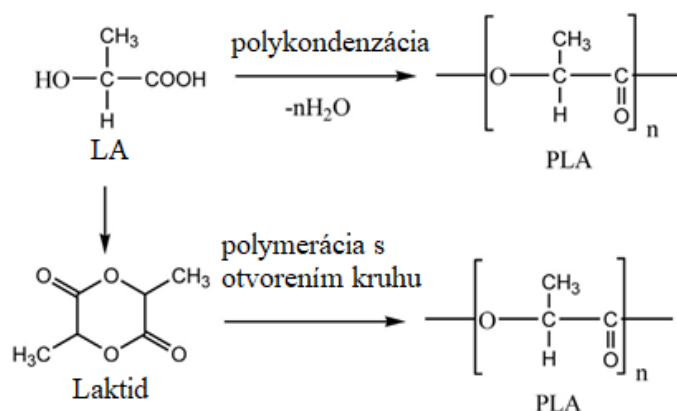
Priama polykondenzácia LA alebo jej esteru poskytuje produkt s nízkou molekulovou hmotnosťou. Ten vzniká kvôli tvorbe vody, ktorá je nízkomolekulárnym vedľajším produktom polykondenzácie a z vysoko viskóznejs taveniny sa ťažko odstraňuje a zároveň posúva rovnováhu reakcie smerom k hydroxykyseline. Ďalším problémom je nízka koncentrácia reaktívnych koncových skupín a paralelne prebiehajúcou reakciou, ktorou vznikajú šesťčlenné laktidy.

Polykondenzácia je kyslo katalyzovaná reakcia. Najprv dochádza k protonácii karboxylovej skupiny, tá následne reaguje s hydroxylovou skupinou pričom vzniká esterová väzba a odštiepuje sa vedľajší produkt reakcie – voda. Ako katalyzátor reakcie môže pôsobiť aj samotná LA. Reťazec takto pripraveného PLA je tvorený najmä z laktidových jednotiek s jednou optickou izomériou alebo kombináciou oboch stereoizomérnych jednotiek v rôznych pomeroch [9].

Možnosť, ako odstrániť nežiadúce efekty polykondenzácie a zvýšiť tak molekulovú hmotnosť syntetizovaného PLA je niekoľko, napríklad azeotropická dehydratačná polykondenzácia,

polykondenzácia v tavenine alebo polykondenzácia v pevnej fáze. Dosiahnuť vysokú molekulovú hmotnosť je tiež možné pomocou spojovacích činidiel.

Polykondenzácia v tavenine prebieha v troch hlavných krokoch. Prvým krokom je odstránenie voľnej vody. Vďaka rovnováhe LA a vody môže dochádzať k tvorbe oligomérov LA. V druhom kroku vzniká nízkomolekulárny PLA, v tomto kroku odstraňovanie vody nie je problematické, pretože reakčná zmes má ešte nízku viskozitu. Posledným krokom je polykondenzácia v tavenine a odstraňovanie vody sa stáva kritickým. Odstraňovanie vody zlepšuje vedenie reakcie pod vákuom v inertnej atmosfére. Pri tomto spôsobe výroby je reakčná doba veľmi dlhá a nie je možné kontrolovať stereoregularitu, preto je používaný hlavne v aplikáciách kde nie je požadovaná vysoká molekulová hmotnosť (M_w) pripravovaného polyméru. Dnes je možné týmto spôsobom pripraviť PLA s vysokou M_w kontrolovaním rýchlosti dekompresie a esterifikácie. Ďalšou možnosťou ako pripraviť vysokomolekulárny PLA je použitie spojovacích činidiel. Jedná sa napríklad o diisokyanáty, bis-2-oxazoline alebo bis-epoxidy [14, 17].



Obrázok 4 Spôsoby výroby PLA

Polykondenzácia v pevnej fáze alebo „solid state polycondensation“ (SSP) je jedným zo spôsobov ako je možné získať PLA s vysokou M_w bez pridania externých chemických činidiel. V tomto kroku je PLA zahrievaný nad teplotu sklovitého prechodu (T_g) a pod teplotu topenia (T_m), pričom dochádza k tvorbe častíc a stuhnutiu. Pevné častice potom prechádzajú procesom kryštalizácie, v ktorej je možné určiť dve fázy a to kryštalickú a amorfnú. Samotná reakcia prebieha v amorfných častiach polyméru, kde sa nachádzajú všetky reaktívne koncové skupiny a aj katalyzátor. Ako katalyzátory sú obvykle používané kovy a kovové soli na báze cínu, titanu alebo zinku. Spomínané katalyzátory môžu katalyzovať aj polykondenzáciu v tavenine. Rýchlosť reakcie SSP závisí nielen na difúzií koncových skupín v amorfnej fáze, ale tiež na možnosti difúzie vedľajších produktov (kondenzovanej vody), s ktorou úzko súvisí kryštalická štruktúra reagujúcich polymérov. Prípravu vysokomolekulárneho PLA ovplyvňuje kryštalinita PLA, počiatočná M_w , koncentrácia katalyzátoru, veľkosť častíc, prietok inertného plynu a teplota

reakcie. Metóda SSP v praxi nie je veľmi využívaná, nakoľko vyžaduje veľkú reakčnú dobu a taktiež miešanie behom procesu je problematické [10-14].

Azeotropná dehydratačná polykondenzácia predstavuje ďalší spôsob prípravy PLA. Princíp spočíva v tom, že reakcia je realizovaná v roztoku, pričom je použité rozpúšťadlo s vysokým bodom varu. Rozpúšťadlá umožňujú odstránenie vody vznikajúcej pri polykondenzácii pomocou azeotropnej destilácie. Rovnováha sa tým posúva v prospech tvorby polyesteru. Tento spôsob prípravy vyžaduje dlhú reakčnú dobu a taktiež použitie organických rozpúšťadiel ho robí z ekologického hľadiska nevýhodným. Odstránenie rozpúšťadla je tiež náročné a zvyšuje sa ním cena výsledného produktu [14].

2.1.2.2 Polymerácia s otvorením kruhu (ROP)

Polylaktony a polylaktidy s vysokou M_w vznikajú takmer výhradne polymeráciou s otvorením kruhu odpovedajúcej cyklickej skupiny monomérov. Polyester vzniká reakciou cyklického esteru s katalyzátorom alebo s iniciátorom. Každá makromolekula vytvorená pomocou ROP bude všeobecne obsahovať jeden koniec reťazca zakončený funkčnou skupinou pochádzajúcou z terminálnej reakcie a jeden koniec zakončený funkčnou skupinou pochádzajúcou z iniciátora. Typy iniciátorov a koncových skupín hrajú dôležitú rolu vo výsledných vlastnostiach akými sú tepelná stabilita a hydrolytická stabilita výsledného polyesteru. Syntézu pomocou ROP je možné realizovať v roztoku, suspenzií alebo blokovo. Problémy, ktoré sú prítomné pri polykondenzačnej reakcii ako je potreba presnej stechiometrie, vysoké reakčné teploty a odstránenie vedľajších produktov s nízkou M_w sú u ROP vylúčené. V závislosti na iniciátore rozlišujeme tri hlavné mechanizmy: kationový, aniónový alebo mechanizmus koordinačne-inzerčný. Ako katalyzátory sú najčastejšie používané zlúčeniny prechodných kovov ako hliníku, cínu, olova, zinku, železa alebo yttria. Laktid môže byť tiež kopolymerovaný s ďalšími cyklickými monomérmi ako glykolid, kaprolakton alebo valerolakton. Pri syntéze PLA vzniká najprv kondenzáciou vodného roztoku LA prepolymer s nízkou M_w . Následne je zvýšená polykondenzačná teplota, znížený tlak a dochádza ku katalytickej depolymerácii na cyklický dimér – laktid. Cyklický laktid existuje vďaka chiralite LA v troch formách ako L, D alebo meso-laktid. Ďalším krokom je prečistenie, pretože pripravený surový laktid je zmesou laktidu, monomérov, lineárneho diméru, vyšších oligomérov a vody. Prečistenie prebieha roztavením a oddestilovaním čistého laktidu vákuovou destiláciou. Posledným krokom je polymerácia s otvorením kruhu, čím vzniká PLA s vysokou M_w . Zostávajúci monomér je odstránený pod vákuom a vrátený na začiatok syntézy [8].

Katalyzátorom kationovej ROP je elektrofilné činidlo, ktoré prerušuje väzbu uhlíku so susedným kyslíkom a začleňuje sa do rastúceho polymérneho reťazca. Táto reakcia je ťažko kontrolovateľná a často sú výsledkom polyméry s nízkou M_w . Ako katalyzátor v tomto spôsobe prípravy často vystupujú Lewisove kyseliny a protón poskytujúce kyseliny [15].

Katalyzátorom aniónovej polymerácie je nukleofilné činidlo, to atakuje karbonylový uhlík, pričom dochádza k rozpadu väzby s acylovým kyslíkom, čo spôsobí otvorenie kruhu a vznik lineárneho diméru s alkoxidovým koncom. Ten reaguje s ďalšou molekulou laktidu a tvorí rastúce reťazce polylaktidu. Najčastejšie používané katalyzátory sú alkalické kovy a ich oxidy [15, 16].

2.1.3 Morfológia PLA

Morfológia PLA je ovplyvnená optickou čistotou a tepelnou históriou materiálu. V závislosti od obsahu D-laktidu môže byť PLA v amorfnom alebo semikryštalickom stave. Teplota topenia semikryštalickej PLA s nízkym obsahom D-laktidu sa pohybuje v rozmedzí od 170 do 180 °C a T_g okolo 68 °C. Využitie PLA v amorfnej forme je veľmi obtiažne kvôli jeho nízkemu sklovitému prechodu, ktorý sa pohybuje okolo 56 °C. Kryštalická forma PLA naopak zvyšuje jeho tepelnú odolnosť. Maximálny kryštalický podiel, ktorý je možné u bežného PLA dosiahnuť je 40 %. Takto vykryštalizovaný PLA môžeme označiť za plne vykryštalizovaný. U plne vykryštalizovaného PLA je možné pozorovať približne 10 % nárast zlepšenia ohybových a ťahových vlastností materiálu oproti amorfnému PLA. Pre získanie maximálnej možnej úrovne kryštalinity je nutná minimalizácia množstva D-laktidových izomérov. Kryštalinita aj rýchlosť kryštalizácie teda klesajú spolu s klesajúcou optickou čistotou kryštalizujúcich PLLA segmentov [18, 24].

Rýchlosť kryštalizácie PLA je však v porovnaní s inými komerčne dostupnými polymérmi ako sú PP a polyetylén (PE) veľmi nízka. Preto je veľmi náročné dosiahnuť u PLA vysoký kryštalický podiel bez zmeny podmienok spracovania a je nevyhnutné meniť teplotu a trvanie procesu. Pri bežných spracovateľských podmienkach pri vstrekaní, kde je rýchlosť chladnutia vysoká, zostáva PLA takmer amorfný. Hlavné spôsoby, akými sa zvyšuje rýchlosť kryštalizácie a celková kryštalinita PLA sú: tvorba stereokomplexných kryštalitov, použitie nukleačných činidiel, a to buď samotných alebo v kombinácii so zmäkčovadlami, v niektorých prípadoch sa ako účinná ukázala aj epitaxia [18].

Ako efektívne nukleačné činidlá sa zvyčajne používajú prírodné dostupné materiály, ako napríklad mastenec alebo montmorillonit. Nukleačné činidlá znižujú poločas kryštalizácie a zároveň umožňujú kryštalizáciu PLA aj pri vyšších teplotách. Ako nukleačné činidlo môže slúžiť aj prídavok optického izoméru, ktorý sa v štruktúre nachádza v minoritnom množstve alebo prídavok iného polyméru. Zvýšenie kryštalického podielu je tiež možné použitím plastifikátoru, ktorý zvýši pohyblivosť polymérneho reťazca, čím zároveň zníži energiu potrebnú pre kryštalizáciu [20, 24].

Pri použití rôznych rýchlostí chladenia je možné pozorovať vplyv tepelnej histórie PLA na kryštalinitu. Po rýchlom chladení taveniny, takmer nedochádza ku kryštalizácii a PLA je predovšetkým amorfný, pričom pri opätovnom zahriatí je možné pozorovať studenú kryštalizáciu. V prípade, že je chladenie pomalé, je vytvorený dostatok času na pravidelné usporiadanie opticky čistého PLLA a teda vzniká PLA s vyššou kryštalinitou [19].

Molekulová hmotnosť, makromolekulárna štruktúra a stupeň kryštalinity PLA sa podstatne líšia v závislosti od reakčných podmienok pri procese polymerácie. Z troch možných izomérnych foriem sú v prírode PLLA a PDLA semikryštalické a kyselina poly(mezo-mliečna) alebo PDLA je amorfná. Zmenou relatívneho obsahu stereoforiem sa morfológia mení z polymérov, ktoré sú amorfne na polyméry schopné kryštalizácie v priebehu ich spracovania. Racemická PLA je ataktická, to znamená, že nevykazuje žiadnu stereochemickú pravidelnosť štruktúry, je vysoko amorfná a má nízku T_g . Amorfné typy PLA sú transparentné. Molekulová hmotnosť PLA sa pohybuje od 100 000 do 300 000 g/mol, pričom tento rozsah je podobný PET (170 000 až 350 000 g/mol).

2.1.3.1 Kryštalické formy PLA

Polylaktid je schopný kryštalizovať v troch kryštalických formách, ktorými sú α , β a γ . Tieto štruktúry sa navzájom líšia priestorovým usporiadaním skrutkovica (helix) a iných rozmeroch základnej bunky. Kryštalizácia z taveniny alebo z roztoku obvykle vedie ku vzniku kryštalickej formy α , ktorá taktiež vzniká behom studenej kryštalizácie pri ohreve a jedná sa o najbežnejšiu kryštalickú formu PLA, pričom k jej vzniku obvykle dochádza pri teplote okolo 120 °C. Popri vzniku α kryštalickej formy, je taktiež možné pozorovať vznik α' kryštalickej formy, ktorá vzniká pri teplotách okolo a pod 90 °C. Pri teplotách kryštalizácie (T_{cc}) v rozmedzí 90-120 °C môžu tieto dve kryštalické formy spolu koexistovať [21].

Kryštalická forma β vzniká prevažne pri vysokých teplotách a pri mechanickom namáhaní z kryštalitov α -formy, napr. pri výrobe vlákien a dlhých fólií [21].

Kryštalická forma γ nevzniká pri bežných podmienkach. Vznik tejto formy prebieha epitaxiálnou kryštalizáciou za prítomnosti hexametylbenzénu. Pri epitaxiálnej kryštalizácii sú dva reťazce antiparalelne orientované do kryštálovej bunky. Pri tejto forme kryštalizácie spolu kryštalizujú PLLA a PDLA za vzniku eutektika s hexametylbenzénom, čo pri homokryštalizácii možné nie je [21, 22].

Pri zmesiach PLLA a PDLA bol tiež pozorovaný vznik špeciálnej formy kryštalitov – stereokomplexu (sc-forma). Stereokomplex vzniká pri zmiešaní PLLA s jej enantiomérom PDLA alebo v prípade, že koexistujú ako stereoblokový kopolymér. Kryštály sc-formy majú o 50 °C vyššiu teplotu topenia ako homokryštalita PLLA a PDLA (170-180 °C) a to približne 220-230 °C. Okrem toho je v takejto štruktúre prítomná silná interakcia medzi segmentami PDLA a PLLA tvorená vodíkovými mostíkmi. Dôsledkom týchto interakcií je zvýšenie mechanických vlastností a lepšia odolnosť voči hydrolytickej/tepelnej degradácii materiálu. Tvorba stereokomplexu tiež zvyšuje rýchlosť kryštalizácie materiálu. Tento jav je odôvodnený vyššou mierou rastu a hustotou stereokomplexných sférolitov a tiež kratšou dobou potrebnou pre počiatok ich rastu. Bola tiež preukázaná silná závislosť tvorby sc-formy na pomere PDLA a PLLA a najlepšie výsledky boli dosiahnuté v racemickej zmesi 50/50. Pričom kryštalita α -formy môžu vznikať spoločne s sc-formou a záleží len na podmienkach kryštalizácie.

Pri izotermickej kryštalizácii môže byť dokonca dosiahnutá rovnaká sférolitická štruktúra ako u homopolymérov [21, 23, 24].

Fyzikálne, mechanické a bariérové vlastnosti PLA závisia na jeho morfológií v pevnom stave a jeho kryštalinite. Kryštalinita PLA sa najčastejšie určuje pomocou DSC.

2.1.4 Vlastnosti PLA

Špecifická hustota PLA, ktorý je transparentný je približne $1,2-1,3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a znížený stupeň kryštalinity zvyšuje optické vlastnosti, zatiaľ čo vysoký stupeň kryštalinity zvyšuje zákal a optické vlastnosti PLA sú horšie. Vlastnosti PLA sú silne ovplyvňované zastúpením D-izoméru. S jeho rastúcim množstvom sa znižuje kryštalinita, čo má za následok zníženie T_m a T_g a naopak malý nárast hustoty. Pri obsahu D-izoméru väčšom ako cca 12,5 % je polymér takmer amorfný. Prehľad niektorých vlastností L a D, L-foriem PLA je uvedený v tab. 1 [27, 50, 51].

Tabuľka 1 Vybrané vlastnosti L a D,L foriem PLA; A – označuje amorfnú formu, a preto v tomto prípade číselná hodnota danej veličiny nie je uvádzaná [27, 51]

Veličina	L-PLA	D,L-PLA
Kryštalinita (X_c) [%]	35	A
T_m	170-180	A
Hustota	1,2-1,3	1,2-1,3
Pevnosť v ťahu	$\approx 70-100$	35
Modul pružnosti	3,5	1,7
T_g	55-65	55-65

Pri izbovej teplote sa PLA vyskytuje v tuhom stave. Ako tuhý môže mať PLA amorfnú aj semikryštalickú štruktúru. Nad T_g sa PLA správa ako húževnatá viskózna kvapalina, naopak pod T_g je tuhší so sklonom k studenému toku. Tepelné vlastnosti PLA je možné modifikovať pomerom L a D izomérov a tým dosiahnuť aj nízke teploty topenia (130°C) ako aj vyšších (220°C). Opticky veľmi čistý PLA, s malým množstvom D- alebo meso-laktidu, vykazuje pokles teploty topenia s klesajúcou optickou čistotou. S rastúcim obsahom druhého izoméru sa kryštalinita PLA znižuje a to má za následok aj zníženie T_g a T_m . Pokles môže byť tiež spôsobený optickými nečistotami, ktoré sú z kryštalovej štruktúry vyradené, čo spôsobuje zníženie T_m kvôli entropickým účinkom sústavy. Teplota sklovitého prechodu je vyššia aj s rastúcou M_w , ktorá je ovplyvnená fyzikálnym starnutím, to je možné pozorovať na DSC krivkách ako endotermický pík po T_g , ktorý sa označuje ako entalpická relaxácia. Fyzikálne stárnutie je možné zmierniť kryštalizáciou a orientáciou reťazcov [26, 27, 19].

Mechanické vlastnosti podobne ako tepelné vlastnosti PLA sú závislé na M_w , nadmolekulárnej štruktúre aj na orientácii reťazcov. Modul pružnosti a pevnosť rastú spolu s M_w , zatiaľ čo ťažnosť sa naopak znižuje. To taktiež platí pre orientáciu reťazcov. Porovnanie mechanických vlastností 96 % opticky čistej PLLA a inými používanými termoplastami, je možné vidieť v tab. 2 [27].

Tabuľka 2 Mechanické vlastnosti opticky čistej PLLA a iných vybraných termoplastov [27]

	Modul pružnosti v ťahu [GPa]	Rázová pevnosť [J/m]	Modul pružnosti v ohybe [GPa]	Predĺženie pri pretrhnutí [%]
PLLA (96%)	3,83	24,6	3,69	4
PS	3,4	27,8	3,31	2
iPP	1,4	80,1	1,51	400
HDPE	1	128,2	8	600

Mechanické vlastnosti PLA tiež závisia na optickej čistote. So zvyšujúcim sa množstvom PDLA v PLLA dochádza k celkovému zlepšeniu ťažnosti, ktorá môže stúpať až na 300 % oproti pôvodným 5 % čistej PLLA. Vyššia optická čistota zvyšuje pevnosť a krehkosť PLA. Zvýšený obsah amorfnej fázy (vyšší obsah nečistôt v podobe D-formy) v PLLA alebo v zmesiach PLLA/PDLA nižšej optickej čistoty môže slúžiť ako účinný modifikátor húževnatosti PLA [28].

Polylaktid je rozpustný v polárnych rozpúšťadlách akými sú chloroform, dichlórmetán, dioxán, acetonitril a benzén. Vo vode je PLA nerozpustný, avšak dochádza k jeho hydrolýze na oligoméry a monoméry LA, ktoré vo vode rozpustné sú. Rozpustnosť PLA sa znižuje s rastúcim kryštalickým podielom [27].

Reologické vlastnosti sú užitočné pri hodnotení termoplastov pre posúdenie ich spracovateľských podmienok. Reologické vlastnosti PLA sú závislé na teplote, distribúcií M_w a šmykovej rýchlosti pri spracovaní, stupni a spôsobe vetvenia hlavného uhlíkového reťazca, zložení a množstve optických izomérov v zmesi, čo sa musí brať do úvahy počas navrhovania strojov a optimalizácií prístrojov určených k spracovaniu PLA. Viskozita taveniny s vysokou M_w sa rádovo pohybuje okolo 500-1 000 Pa·s. Taveniny PLA s vysokou M_w sa správajú ako pseudoplastické ne-Newtonovské tekutiny. Naopak taveniny PLA s nízkou M_w vykazujú Newtonovské správanie pri šmykových rýchlostiach používaných pri extrúzií [29, 30].

2.2 Modifikácie PLA

Modifikácie PLA slúžia k odstráneniu problémov vznikajúcich pri spracovaní, akými sú napríklad náchylnosť k hydrolýze a tepelnej degradácii, nízka tepelná stabilita a krehkosť. V posledných rokoch prebehlo mnoho výskumov zameraných na zvýšenie tuhosti PLA. V dostupnej literatúre je možné nájsť mnoho stratégií na zlepšenie húževnatosti PLA, vrátane plastifikácie, kopolymerizácie, pridania tuhých plnív a vytvárania zmesí s rôznymi flexibilnými polymérmi. Vylepšenie tvárnosti a krehkosti PLA je možné aj vďaka zmenám stereochemie, M_w a kryštalinity [31, 32].

Plastifikátory sa používajú nielen na zlepšenie spracovateľnosti polymérov ale aj na zvýšenie pružnosti a tvárnosti. Vhodným plastifikátorom pre PLA je ten, ktorý je schopný znižovať jeho T_g a ktorý je zároveň biologicky odbúrateľný, neprchavý a netoxický a vykazuje minimálnu migráciu počas stárnutia materiálu. Blízkosť hodnôt parametra rozpustnosti a interaktívnych parametrov

medzi plastifikátorom a PLA sa používa na hodnotenie miešateľnosti medzi plastifikátorom a PLA. Všeobecne sú pre plastifikáciu výhodnejšie plastifikátory s menšími molekulami, najmä pri ovplyvňovaní T_g . Pre plastifikáciu PLA sa používajú rôzne monoméry a oligoméry. Najbežnejšími skúmanými plastifikátormi sú polyetylén glykol (PEG) a estery citrátu [32].

Ako plastifikátor PLA je možné použiť napríklad monomér PLA - kyselinu mliečnu, ktorá však bežne nie je používaná, pretože počas procesu spracovania ľahko z PLA migruje. Plastifikáciu PLA ide tiež dosiahnuť použitím oligomérovej kyseliny mliečnej (OLA), avšak tá má nižšiu účinnosť v porovnaní s použitím monoméru LA. Niektoré z esterov citrátu sú používané ako plastifikátory pre potravinové fólie, ktoré sú v priamom kontakte s potravinami vrátane trietyl citrátu (TEC), tributyl citrátu (TBC) a acetyltrietyl citrátu (ATEC). K migrácií citrátových plastifikátorov s nízkou M_w dochádza počas spracovania kvôli ich relatívne nízkemu bodu varu. U spomínaných plastifikátorov tiež dochádza k fázovej separácii zaznamenatej počas tepelnej úpravy plastifikovanej PLA. K fázovej separácii môže tiež dôjsť počas skladovania [32, 33, 34].

Plastifikátory s malými molekulami sa často v priebehu spracovania odparujú a u pevného PLA migrujú smerom k povrchu počas skladovania, kvôli čomu je kladený čoraz väčší dôraz na použitie plastifikátorov s väčšími molekulami. Je dôležité nájsť plastifikátor, pri ktorom bude migrácia minimalizovaná, zatiaľ čo bude zachovaná miešateľnosť s matricou, pričom riešením by mohlo byť použitie oligomérových a polymérových plastifikátorov napríklad adipátov a polyadipátov. Každý z adipátov používaný na zmäkčenie PLA bol s PLA miešateľný, až do určitej kritickej koncentrácie, ktorá závisí od M_w konkrétneho adipátu. Pozoruhodné zlepšenie mechanických vlastností je dosiahnuté pri koncentrácií adipátu 10 %. Najlepšie plastifikačné účinky boli dosiahnuté pri použití adipátu s najnižšou M_w . Ako polymérny plastifikátor PLA je vo všeobecnosti najčastejšie uvádzaný PEG. Ako potencionálne plastifikátory sú tiež uvádzané iónové kvapaliny fosfóniového typu (ILs), ktoré znižujú T_g PLA a modifikujú reologické vlastnosti. Bol tiež študovaný účinok epoxidovaného sójového oleja (ESO), ktorý sa používa ako účinný plastifikátor pre PVC. Ukázalo sa však, že vplyv ESO na zlepšenie mechanických vlastností PLA je relatívne nízky. Prídavkom plastifikačných činidiel je možné úspešne zlepšovať mechanické vlastnosti a ovplyvňovať T_g , avšak u väčšiny dostupných zmäkčovadiel je potrebné ich veľké množstvo, aby bola dosiahnutá požadovaná ťažnosť a húževnatosť. Navyše nadmerné množstvo plastifikátoru má za následok separáciu fáz, z dôvodu nasýtenia plastifikátoru v amorfnej fáze PLA. Taktiež sa zdá, že existuje konkurencia medzi účinnosťou plastifikácie a kinetikou stárnutia alebo nepriaznivej kryštalizácie za studena PLA. Čím viac je materiál plastifikovaný, tým vyššia je pohyblivosť reťazcov a zrýchľuje sa tým aj proces studenej kryštalizácie, preto je dôležité nájsť optimálnu rovnováhu, pri ktorej je PLA dostatočne flexibilná pre požadované použitie bez toho, aby dochádzalo k príliš rýchlej studenej kryštalizácii [32, 35, 36].

Modifikovať vlastnosti PLA pre rôzne aplikácie je tiež možné pomocou kopolymerácie, pričom je možné pripraviť lineárne náhodné kopolyméry, blokové kopolyméry a zosieťované kopolyméry [32].

Získať požadované vlastnosti u PLA ide tiež prípravou zmesí PLA s inými polymérmi. V nasledujúcej kapitole sú bližšie popísané vybrané zmesi PLA s inými polymérmi.

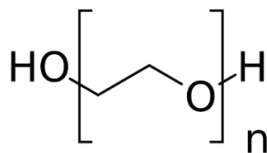
Spôsobom ako modifikovať PLA môže byť tiež aditívacia časticovými alebo vláknovými plnivami za vzniku kompozitov. Opäť je potrebné dbať na zachovanie biodegradability materiálu. Ako časticové plnivá sa napríklad používajú montmorillonit alebo mastenec, ktoré môžu tiež v PLA pôsobiť ako nukleačné činidlá a zvyšovať jeho kryštalinitu [32, 37].

2.2.1 Zmesi PLA

Pre zdokonalenie vlastností a zníženie výrobnéj ceny je PLA polymerovaný s inými monomérmi, alebo sú pripravované zmesi PLA s ostatnými polymérmi. Miešanie PLA s inými termoplastami patrí medzi jednoduché spôsoby modifikácie vlastností výsledného produktu. Nevýhodou je však veľmi obmedzená miešateľnosť všeobecne polárneho PLA s častejšie sa vyskytujúcimi nepolárnymi reťazcami iných termoplastov. Zatiaľ nebol nájdený žiadny polymér, ktorý by bol miešateľný s PLA v plnom koncentračnom rozsahu.

2.2.1.1 Polyetylénglykol

Polyetylénglykol alebo poly(etylénoxid) je netoxický, rozpustný vo vode a mnohých ďalších organických rozpúšťadlách, kryštalizovateľný termoplastický polyéter so širokým rozsahom M_w od 200 do 2 104 g/mol. Obvykle je zakončený hydroxylovými skupinami. Má vynikajúcu biokompatibilitu, hydrofilnosť, dispergovateľnosť a vysokú mobilitu. Jeho štruktúra je uvedená na obr. 5. Je známe, že PEG má veľmi dobrú miešateľnosť s PLA vďaka hydroxylovým koncovým skupinám, ktoré sú schopné reagovať s karboxylovými skupinami v molekulách PLA. Miešateľnosť PEG a PLA závisí na M_w . Pri nižšej M_w PEG je pozorovaná lepšia miešateľnosť s PLA, ktorá vedie k účinnejšiemu zníženiu T_g , čo môže viesť k výraznejšiemu zlepšeniu ťažnosti a/alebo rázovej odolnosti PLA. Koncentrácia, pri ktorej bolo dosiahnuté maximálne predĺženie sa tiež mení s M_w PEG, ako aj miera zníženia T_g . Pri použití PEG s M_w 400 g/mol v koncentrácií 10 hm.% došlo k predĺženiu na hodnotu 130 %, zatiaľ čo pri použití PEG s M_w 10 000 bola pre dosiahnutie predĺženia 130 % potrebná koncentrácia 20 hm.% [32, 48, 49, 52].



Obrázok 5 Schéma štruktúry PEG [42]

V zmesi s PLA môže PEG nielen účinne zlepšiť jeho hydrofilnosť, pružnosť a rázovú húževnatosť, ale tiež zvýšiť rýchlosť degradácie a kinetiku kryštalizácie PLA, zatiaľ čo je naďalej zachovaná biologická rozložiteľnosť, biokompatibilita a netoxickosť. Sungsanit a kol. pozorovali správanie lineárneho PLA plastifikovaného pomocou PEG s M_w 1 000 g/mol. Zdokumentovali, že kryštalinita, predĺženie pri pretrhnutí a rázová pevnosť sa u týchto zmesí zvýšila, zatiaľ čo T_g ,

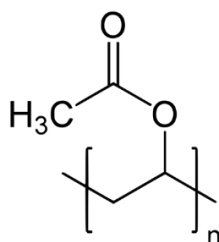
pevnosť v ťahu a modul pružnosti klesali so zvyšujúcim sa obsahom PEG. Taktiež pozorovali, že sa fáza zmesnej zložky (PEG) oddeľovala od zmesi v prípade, že obsah PEG presiahol 10 hm.% [52, 53, 54].

Ukázalo sa, že PEG je schopný ovplyvniť kryštalizačné vlastnosti PLA vďaka tomu, že umožňuje lepšiu pohyblivosť molekulárnych reťazcov, čím zvyšuje rýchlosť kryštalizácie a vo výsledku teda aj kryštalizačný stupeň zmesi (výraznejší kryštalizačný pík v porovnaní s čistou PLA; DSC [52]). Taktiež bol pozorovaný pokles T_g z 60,8 °C, ktorá bola nameraná pre čistú PLA na 45,8 °C pre zmes PLA s PEG (5 hm.%). Po pridaní PEG bol zaznamenaný pokles teploty studenej kryštalizácie a po prekročení koncentrácie 10 hm.% PEG v zmesi už studená kryštalizácia nebola zaznamenaná [53]. Teplota topenia zmesi bola tiež znížená prídavkom plastifikátoru PEG v porovnaní s čistou PLA a bol zaznamenaný ostrejší pík topenia, zatiaľ čo u čistej PLA bol zaznamenaný pík topenia dvojité. Táto skutočnosť je spôsobená vznikom dokonalejších kryštalitov vďaka prítomnosti PEG v zmesi. Podľa literatúry kryštalinita PLA výrazne rastie so zvyšujúcim sa množstvom PEG v zmesi až do obsahu 10 hm.%. Po presiahnutí uvedenej koncentrácie bol zaznamenaný jemný pokles kryštalinity PLA, čo pravdepodobne súvisí s fázovou separáciou, ku ktorej dochádza pri vyšších koncentráciách. Mechanické vlastnosti PLA boli tiež zlepšené prídavkom tejto zmesnej zložky. Bola zlepšená pevnosť, rázová húževnatosť aj flexibilita zmesí [54, 55].

2.2.1.2 Polyvinylacetát

Polyvinylacetát (PVAc) je alifatický kaučukový syntetický polymér. Patrí medzi polyvinylestery a jedná sa o termoplastický polymér. Esterové skupiny PVAc sú citlivé na bázičú hydrolyzu, pričom vzniká polyvinylalkohol a kyselina octová. Teplota sklovitého prechodu PVAc je medzi 30-45 °C v závislosti na M_w . Niektoré mikroorganizmy sú schopné degradovať PVAc (huby, kvasinky, riasy a baktérie). Polyvinylacetát sa pripravuje radikálovou polymeráciou monoméru vinylacetátu. Schéma polyvinylacetátu je na obr. 6.

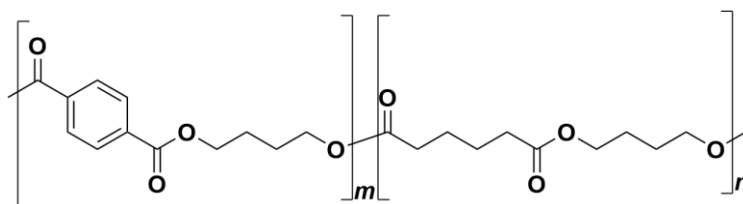
Reakcia medzi donormi protónov α -vodíkov PVAc a akceptormi protónov, karboxylovými skupinami PLA, umožňuje miešateľnosť týchto dvoch polymérov. Začlenenie 5 hm.% PVAc do PLA zlepšuje pevnosť v ťahu (z 48 MPa na 58 MPa) a predĺženie pri pretrhnutí (z 10 na 20 %) v porovnaní s čistým PLA [63, 64].



Obrázok 6 Schéma štruktúry PVAc [43]

2.2.1.3 Poly(butylén-adipát-ko-tereftalát)

Poly(butylén-adipát-ko-tereftalát) (PBAT) je alifatický-aromatický kopolyester, ktorý je plne biologicky odbúrateľný. Degraduje sa behom niekoľkých týždňov s pomocou prirodzene sa vyskytujúcich enzýmov. Vyrába sa syntézou dvoch polyesterov, ktoré sú následne zmiešané, pričom dôjde k ich náhodnej kopolymerácii. Prvý z polyesterov je pripravený esterifikáciou kyseliny adipovej a butan-1,4-diolu. Druhý polyester vzniká reakciou dimetyltereftalátu s butan-1,4-diolom. Tieto dva polyesterov sú následne zmiešané spolu s katalyzátorom tetrabutoxytitanom, ktorý podporuje transesterifikáciu. Schéma štruktúry PBAT je uvedená na obr. 7. Jedná sa o flexibilný polymér určený pre spracovanie vytlačovaním. Vďaka jeho húževnatosti a biologickej odbúrateľnosti sa jedná o vhodného kandidáta pre modifikáciu vlastností PLA. Zmes PLA s PBAT je nemiešateľná, preto je nevyhnutné použitie kompatibilizátoru, akým je napríklad dikumylperoxid [57].



Obrázok 7 Schéma štruktúry PBAT [44]

Jiang a kol. vo svojej práci sledovali vplyv PBAT v zmesi s PLA na mechanické vlastnosti a kryštalizačnú schopnosť. Pri charakterizácii pripravených zmesí pomocou DSC zaznamenali pokles T_{cc} po prídavku PBAT o približne 10 °C a zúženie šírky píku studenej kryštalizácie. Táto skutočnosť naznačuje, že vďaka PBAT bola zvýšená kryštalizačná schopnosť PLA. Došli tiež k záveru, že prídavok PBAT zvyšuje rýchlosť kryštalizácie PLA. Prídavok PBAT taktiež spôsobil pokles teploty topenia o 3 °C oproti čistej PLA, čo bolo odôvodnené prítomnosťou novej kryštalickej fázy indukovanej PBAT. Táto kryštalická fáza mala štruktúru v rovnakej forme ako pôvodná, ale s nižšou hrúbkou lamiel (pozorované pomocou optickej polarizačnej mikroskopie). Pri vzorkách, u ktorých došlo ku vzniku týchto kryštalických foriem bol pozorovaný dvojité pík topenia, ktorý sa prejavil pri pomalom ohreve (5 °C/min), kedy mali menej dokonalé kryštály dostatok času na roztavenie a reorganizovanie na kryštály s vyššou štrukturálnou dokonalosťou, ktoré sa následne roztápajú pri vyššej teplote. Dvojité ramená topenia sa pri rýchlosti zahrievania 10 °C/min na DSC krivkách už neobjavili. Výsledným zistením DSC meraní bolo, že prídavok PBAT do zmesí ovplyvňuje rýchlosť kryštalizácie, avšak na výsledný stupeň kryštalizácie výrazný vplyv nemá. Testovaním mechanických vlastností zmesí sa ukázalo, že prídavok PBAT spôsobil pokles pevnosti v ťahu, ako aj modulu pružnosti vzoriek. Táto skutočnosť však bola očakávaná nakoľko PBAT má nižšiu pevnosť v ťahu aj modul pružnosti oproti čistej PLA. Vďaka PBAT sa naopak výrazne zlepšila ťažnosť a to už po prídavku 5 hm.%, kedy došlo k zvýšeniu o približne 200 %. Tiež došlo k zlepšeniu rázovej húževnatosti. Ťahové krivky zmesí ukázali, že vďaka

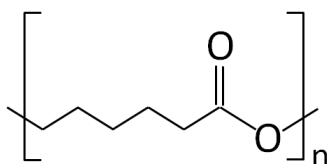
prídavku PBAT sa krehký lom, ku ktorému dochádzalo u čistej PLA, zmenil na plastickú deformáciu, kedy k porušeniu dochádzalo až pri mnohonásobnom pretiahnutí [56].

Hongdilokkul a kol. študovali vlastnosti zmesí PLA/PBAT kompatibilizovaných pomocou dikumylperoxidu. Rastrovacou elektrónovou mikroskopiou (SEM) bolo možné pozorovať, že po prídavku 20 hm.% PBAT je zmes tvorená PLA maticou, v ktorej sú rozptýlené častice PBAT. Pri použití kompatibilizátoru sa rozptýlené častice v PLA zmenšili, čo je vysvetlené lepšou kompatibilitou. V spomínanej práci boli tiež študované reologické vlastnosti, pričom sa ukázalo, že reologické vlastnosti zmesí s kompatibilizátorom boli rovnaké ako u zmesí bez kompatibilizátoru. Avšak s prídavkom peroxidu sa zvýšila ťažnosť zmesí, čo bolo spôsobené lepšou medzifázovou adhéziou medzi PLA a PBAT fázami [58].

2.2.1.4 Polykaprolakton

Polykaprolakton (PCL) je biologicky odbúrateľný polyester s nízkou T_m okolo 60 °C a T_g -60 °C. Najčastejšie sa polykaprolaktóny používajú pri výrobe špeciálnych polyuretánov. Polykaprolaktóny sa vyrábajú polymeráciou s otvorením kruhu ϵ -kaprolaktonu s použitím katalyzátoru oktoátu cínateho. Schéma štruktúry PCL je uvedená na obr. 8.

O PLA a PCL je známe, že sú termodynamicky nemiešateľné. Bolo realizovaných mnoho výskumov pre zlepšenie miešateľnosti medzi PLA a PCL pomocou triblokových kopolyesterov PLA-PCL-PTMC a dvojblokových kopolyesterov PLA-PCL. Ku zmenšeniu dispergovanej fáze, zmenšením medzifázového napätia a zlepšeniu húževnatosti boli tiež použité kompatibilizátory s malými molekulami glycidylmetakrylátu (GMA), dikumylperoxidu (DCP), tributylcitrátu (TBC), trifenyfosfitu (TPP) a lysin triisokyanátu (LTI). Pridanie malého množstva kompatibilizátoru behom spracovania zmesí PLA/PCL pomáha zlepšiť ťažnosť a rázovú húževnatosť tým, že spôsobuje sieťovacie reakcie medzi PLA a PCL [61, 68].



Obrázok 8 Schéma štruktúry PCL [45]

Zmesi PLA a PCL priťahujú veľkú pozornosť, nakoľko nachádzajú široké uplatnenie, napríklad aj ako dočasné vstrebateľné implantáty, avšak trpia zlými mechanickými vlastnosťami kvôli medzifázovej separácii dvoch nemiešateľných zložiek a zlej adhézií medzi fázami. Dell'Erba a kol. sa vo svojej práci zaoberali študovaním tepelných vlastností a morfológie nemiešateľných zmesí PLA a PCL, ktoré boli pripravené pomocou dvoj-slimákového extrudéru s korotáciou, čím sa snažili dosiahnuť rovnovážny stav medzi mechanizmami rozpadu a koalescencie medzi PLA a PCL. Polykaprolakton bol v zmesiach dispergovanou fázou a do zmesí bol tiež pridaný trojblokový kopolymér PLLA-PCL-PLLA ako emulgátor. Vo svojej práci zdokumentovali,

že aj keď sú PLA a PCL nemiešateľné, nie sú vysoko nekompatibilné. Rýchlosť kryštalizácie PLA bola zvýšená prítomnosťou PCL, najpravdepodobnejšie kvôli zvýšeniu rýchlosti nukleácie, a teda bolo potvrdené že PCL má na kryštalinitu PLA heteronukleačný účinok. Taktiež T_m bola oproti čistej PLA mierne zvýšená, čo môže poukazovať na vznik dokonalejších kryštálov vďaka prítomnosti PCL. Homogénnejšia distribúcia a veľkosť častíc bola dosiahnutá pridaním trojblokového kopolyméru, ktorý pôsobil na medzifázovej hranici znížením napätia [62].

López-Rodriguez a kol. sa vo svojej práci zaoberali kryštalizáciou zmesí PLLA, PDLA a PCL, pričom zmes obsahovala až 40 hm.% PCL. Vo svojej práci uvádzajú, že takéto množstvo PCL spôsobilo pokles rýchlosti kryštalizácie PLA a že pozitívny vplyv PCL na kryštalizáciu PLA môžeme očakávať len v prípade, že PCL je dispergovanou fázou. Taktiež pozorovali vývoj sférolitickej morfológie zmesí pomocou optickej polarizačnej mikroskopie, čím odhalili oddelenú kryštalizáciu oboch zložiek v zmesi. Prítomnosť PCL v zmesi zvýšila pevnosť v ťahu zmesí a predĺženie pri pretrhnutí oproti čistým zložkám. Prídavok PCL znižuje tuhosť reťazcov PLA, čím zvyšuje ich elasticitu a pevnosť [59, 60].

2.2.1.5 Etylénavinylacetát

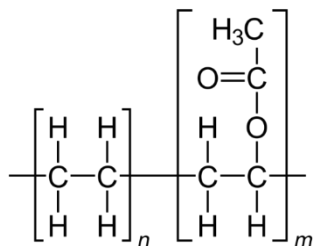
Etylénavinylacetát (EVA), tiež známy ako poly(etylénavinylacetát) (PEVA), je kopolymér etylénu a vinylacetátu. Obsah vinylacetátu sa obvykle pohybuje od 10 do 40 hm.%, pričom zvyšok je etylén. Schéma štruktúry EVA je uvedená na obr. 9. Existujú tri rôzne typy kopolyméru EVA, ktoré sa od seba líšia obsahom vinylacetátu (VA). Kopolymér EVA, ktorý obsahuje malý podiel VA (4 hm.%), ide označiť ako polyetylén modifikovaný vinylacetátom. Je to kopolymér, ktorý sa spracováva ako termoplastický materiál s nízkou hustotou. Má niektoré vlastnosti polyetylénu, ale má navyše zvýšený lesk, mäkkosť a pružnosť. Materiál je všeobecne považovaný za netoxický. Kopolymér EVA, ktorý obsahuje stredný podiel VA (4-30 %) sa označuje ako termoplastický etylén-vinylacetátový kopolymér. Nie je vulkanizovaný, ale má niektoré vlastnosti pryže alebo zmäkčeného PVC. Kopolymér s najvyšším podielom VA (viac ako 60 %) sa označuje ako etylénvinylacetátový kaučuk. Poly(etylén-ko-vinylacetát) alebo etylén/acetátový kopolymér má T_g nižšiu než je izbová teplota a nízku viskozitu v porovnaní s PLA. Singla a kol. vo svojej práci preukázali, že pri 50 % obsahu VA existuje silná fázová interakcia medzi PLA a EVA [69].

Tábi a kol. vo svojej práci uviedli, že EVA pôsobí v PLA ako nukleačné činidlo. Pozorovali nárast kryštalinity o 20,9 % pri 15 % koncentrácií kopolyméru EVA v porovnaní so vzorkou čistej PLA. Vo svojej práci ďalej uvádzajú, že došlo k vývoju predovšetkým menej usporiadanej kryštalickej formy α' , pretože vďaka nukleačnému účinku EVA na PLA sa teploty kryštalizácie posunuli k nižším teplotám. U zmesných vzoriek sa tiež znížila pevnosť a modul pružnosti, oproti čistej PLA a naopak sa zlepšila ťažnosť [70].

Sangeetha a kol. preukázali, že prídavok 15 % kopolyméru EVA s 40 % vinylacetátu, zlepšil rázovú húževnatosť zmesí s PLA v porovnaní s čistou PLA o 176 %. Z pozorovania lomových plôch pomocou rastrovacej elektrónovej mikroskopie (SEM) bolo zdokumentované,

že so znižujúcim sa obsahom EVA v zmesiach dochádzalo k zmenšeniu kvapôčok EVA v PLA matrici. V zmesiach s obsahom 20 % EVA bola pozorovaná veľká distribúcia veľkosti častíc, ktorá spôsobila zhoršenie rázovej húževnatosti. Účinok EVA na kryštalizáciu PLA bol vyhodnotený pomocou Avramiho rovnice. Koeficient Avrami pre zmes PLA-EVA bol nižší než pre čisté PLA, čo znamená, že EVA pôsobí ako nukleačné činidlo [71].

Prídavok EVA k PLA znižuje rýchlosť hydrolýzy PLA. Zo zmesi PLA/PEVA je možné pripravovať transportné materiály s riadeným uvoľňovaním liečiv [63, 65].

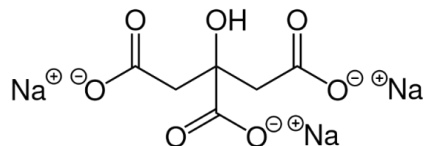


Obrázok 9 Schéma štruktúry EVA [46]

2.2.1.6 Citran sodný

Ako citran sodný sa obvykle označuje soľ kyseliny citrónovej s tromi sodíkovými atómami v molekule. Citran sodný je obvyklou súčasťou väčšiny konzervačných a antikoagulačných roztokov používaných v lekárstve napríklad pre uchovávanie krvi. V malých dávkach nie je citran sodný nebezpečný, ale vo väčšom množstve môže byť toxický.

Citrátové estery boli študované ako potencionálne plastifikátory pre PLA. Prídavok 30 % trietylcitrátu zvýšil predĺženie pri pretrhnutí z pôvodných 7 % pre čistú PLA na 610 %. Jedná sa o významné zlepšenie. Pevnosť v ťahu však po pridaní tohto plastifikátoru klesá o 80 % (z pôvodných 51,7 MPa na 7,2 MPa). Boli skúmané tri ďalšie estery citrátu a všetky vykazovali podobné výsledky s dobrým zlepšením predĺženia pri pretrhnutí, avšak s významným znížením pevnosti v ťahu [31].



Obrázok 10 Schéma štruktúry citranu sodného [47]

2.3 Spracovanie PLA

Komerčne dostupný PLA je vo forme peliet, ktoré sú semikryštalické aj amorfné. Podmienky spracovania PLA sú, ako u iných polymérov, závislé od metódy spracovania, geometrie prístroja a hlavnej aplikácií. Najvhodnejšie metódy pre spracovanie PLA sú vstrekovanie, extrúzia, extrúzia fólií, vyfukovanie parizonu, zvlákňovanie a lisovanie. So zvyšujúcou sa M_w PLA sa zvyšuje tuhosť

v dôsledku zníženia relatívneho pohybu reťazcov, keďže sú dlhšie. Zvyšuje sa tiež odolnosť voči rozpúšťadlám a zvyšuje T_m a T_g . Zvyšuje sa viskozita taveniny a zhoršujú sa možnosti spracovania [25]. V závislosti na M_w sa rozlišuje viac typov PLA, ktoré nachádzajú uplatnenie v rôznych spracovateľských procesoch. Tak napríklad PLA s $M_w \approx 100\,000$ Da sa používa pre proces injekčného vstrekovania, zatiaľ čo PLA s $M_w \approx 50\,000$ Da, je vhodný pre extrúziu monofilov a dosiek.

Pred spracovaním je najdôležitejším krokom sušenie PLA. Sušením sa znižuje riziko hydrolyzy, ktorá by ovplyvnila vlastnosti PLA, hlavne pokles M_w . Jeden z hlavných dodávateľov PLA NatureWorks LLC, odporúča polymér sušiť na vlhkosť najmenej 250 ppm pre spracovanie extrúziou a pre spracovanie zvlákňovaním sa odporúča sušiť na min. 100 ppm vlhkosti. Požadovaná doba sušenia závisí na teplote a dĺžke sušenia. Komerčne dodávaný PLA je obvykle kryštalizovateľný, čo umožňuje sušenie aj pri vyšších teplotách po kratšiu dobu. Amorfný PLA musí byť naopak sušený pod T_g , ktorá je približne $60\text{ }^\circ\text{C}$, aby sa zabránilo spájaniu granúl nad touto teplotou. Pre amorfný PLA je odporúčaná doba sušenia 8 h a teplota $43\text{--}55\text{ }^\circ\text{C}$. Pre semikryštalický PLA je odporúčaná doba sušenia 2–4 h v teplotnom rozmedzí $80\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$ [1, 38].

Spracovanie PLA lisovaním prebieha podobne ako u PET alebo PS. Používajú sa tie isté formy a nástroje. Kvôli nižšej teplote mäknutia je odporúčané tepelné tvarovanie PLA dosky nahriatej na $90\text{--}120\text{ }^\circ\text{C}$ do formy s teplotou $40\text{--}55\text{ }^\circ\text{C}$, alebo ešte nižšie. Taktiež je vďaka tepelným vlastnostiam PLA vhodné predĺžiť dobu chladenia, čím sa zvyšuje aj kryštalinita, ktorá znižuje jeho výrobné zmrštenie za tepla. Vyšší kryštalický podiel je možné dosiahnuť nahrievaním materiálu nad jeho teplotu studenej kryštalizácie (tvorba α -fázy), a tiež vďaka mechanickému namáhaniu pri stláčaní dosky tvárnikom (tvorba β -fázy). Vyššia krehkosť PLA v lisovanom materiáli je dosiahnutá na okrajoch a po obvode výrobku, kvôli nižšej orientácii pri tvarovaní za tepla. Tenké dosky a výrobky z PLA sú pri izbovej teplote pomerne krehké a vyžadujú tak zvláštne podmienky pri skladovaní. Je potrebné hlavne kontrolovať vlhkosť a teplotu. Teplota pri skladovaní by nemala presiahnuť $40\text{ }^\circ\text{C}$ a vlhkosť 50 % [1, 38].

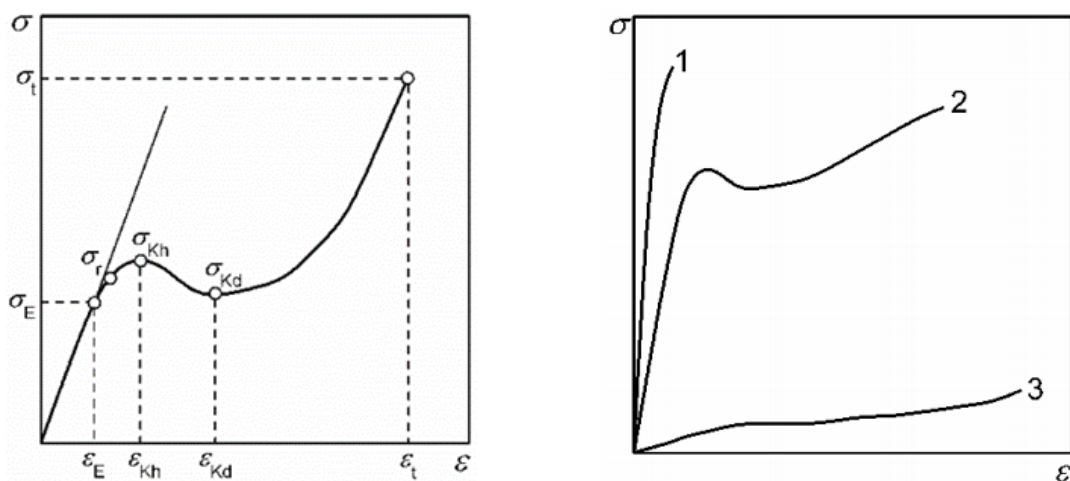
2.4 Použitie PLA

Kvôli tomu, že PLA je ekologický polymér, ktorý môže byť riadne biologicky odbúrateľný, je vhodný pre mnoho aplikácií. Výhodou PLA je tiež možnosť kompostovania použitých výrobkov. Rôzne možnosti spracovania PLA ju tiež predurčujú k širokej škále aplikácií. V medicíne sa PLA používa ako vstrebateľný materiál, napríklad ako implantáty pre fixáciu poškodených kostí a tkanív, ako sú spony a špendlíky pre kosti, nite a siete pre tkanivá. Tiež je možné z PLA vyrábať jednorazové výrobky v medicíne ako striekačky, krvné vaky, katetre alebo nosiče pre zavádzanie liekov. Je tiež možné z PLA vyrábať obalové materiály ako napríklad kelímky na jogurty, fľaše na vodu, kompostovateľné nákupné tašky, odpadové vrecká alebo potravinové fólie. Z PLA sa môžu tiež vyrábať kryty na skleníky alebo mulčovací fólie, ktoré sú používané pre kontrolu teploty a vlhkosti pôdy, kvôli zvýšeniu účinnosti hnojív alebo herbicídov [39, 40, 41].

2.5 Metódy charakterizácie

2.5.1 Ťahová skúška

Ťahová skúška patrí k základným metódam slúžiacim k hodnoteniu mechanických vlastností materiálu. Zo skúšania v jednosmernom ťahu ide stanoviť dve hodnoty ťahového napätia, a to efektívne napätie vzťahujúce sa na okamžitý prierez skúšobného telesa alebo zmluvné napätie vzťahnuté na pôvodný prierez vzorky. Správanie elastických materiálov v oblasti malých deformácií ide popísať Hookovým zákonom, ktorý definuje priamoúmerný vzťah medzi napätím a deformáciou. Konštantou úmernosti je modul pružnosti, E . Čím vyššia je hodnota E , tým vyššia je tuhosť skúšaného materiálu. Jeho hodnota, je zvlášť u polymérov, závislá na čase, T a okolitom prostredí. Všeobecná krivka ťahovej skúšky je zobrazená na obr. 11, kde σ_E je medza úmernosti, σ_r je medza pružnosti, σ_{Kh} je horná medza sklzu, σ_{Kd} je dolná medza sklzu a σ_t je medza pevnosti v ťahu [66].



Obrázok 11 Všeobecná ťahová krivka polyméru (vľavo), priebehy ťahového správania rôznych materiálov (vpravo) [66]

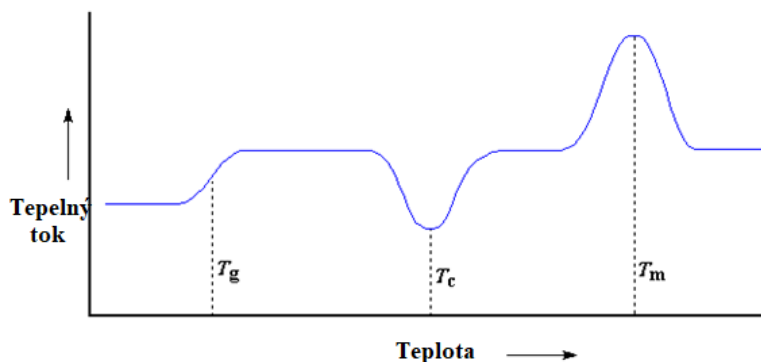
Na obr. 11 sú znázornené typické priebehy ťahového správania rôznych materiálov. Prvá krivka (1) je typická pre tvrdé a elastické materiály vykazujúce ťahové krivky s vysokou pevnosťou (vysoký E) a malou ťažnosťou. Ich lom je krehký, materiály sú menej húževnaté (živice, PS, sklo, ľahké kovy). Druhou skupinou (2) sú materiály s viacmennej plastickým správaním, ktoré sú síce menej tuhé s približne lineárnym začiatkom (elastické správanie), ale väčšou plastickou oblasťou, v ktorej sa prejaví horná medza sklzu. Za ňou potom nastáva pokles napätia a k lomu dochádza zároveň s medzou pevnosti. Ide o mäkké materiály, u ktorých za hornou medzou sklzu dôjde k poklesu napätia a materiál sa orientuje a pretrhne sa až pri mnohonásobnom pretiahnutí. U nich je horná medza sklzu maximálnou hodnotou, teda medzou pevnosti (sem patrí veľké množstvo termoplastov). Tretím prípadom (3) sú elastoméry. Nelineárny plynulý priebeh napätia a deformácie, kde je veľká deformácia na začiatku pri nízkom napätí a na konci zvýšené napätie

s ťažným lomom, ktorý je zároveň medzou pevnosti v ťahu (tento prípad je typický pre kaučuky) [66].

2.5.2 Diferenčná kompenzačná kalorimetria (DSC)

Diferenčná kompenzačná kalorimetria je metóda, pomocou ktorej sú skúmané tepelné vlastnosti materiálov. Metóda sa používa pre stanovenie T_m , T_g , kryštalizáciu, teplotu degradácie a tepelnú kapacitu širokej škály materiálov. Vzorka môže byť pevného alebo kvapalného skupenstva a aplikuje sa do nosičov. Pre zaručenie väčšej intenzity tepelného toku sú panvičky vyrobené z vodivého kovového materiálu, najčastejšie z hliníku. Metóda DSC spočíva v konštantnej rýchlosti ohrievania alebo chladenia. Princípom metódy je meranie rozdielu v tepelnom toku vzorky a referenčnej vzorky (prázdna panvička). Typická rýchlosť ohrevu je $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$. Výstupom z DSC je graf závislosti rozdielu tepelného toku na T alebo čase. Typickú DSC krivku je možné vidieť na obr.12. Deje, ktoré v priebehu merania vo vzorke prebiehajú sú pozorované zmenou tepelného toku. Pokiaľ vzorka teplo spotrebováva, dochádza k endotermickým zmenám, medzi tieto deje patria topenie, var, sublimácia, rozkladné reakcie, redukcia, alebo fázové prechody. Pokiaľ vzorka teplo odovzdáva, dochádza k exotermickým zmenám, ktoré môžu byť najčastejšie kryštalizácia, vytvrdzovanie/sieťovanie alebo oxidácia [67].

Na krivke na obr. 12 je možné pozorovať 3 hlavné prechody typické pre semikryštalické polyméry. Pri T_g sa menia mechanické vlastnosti polyméru z elastického na krehký kvôli zmenám pohyblivosti v reťazcoch. Tepelná kapacita polyméru sa líši pred a po T_g a obvykle je vyššia nad T_g . K tomuto prechodu nedochádza naraz pri jednej jedinečnej teplote, ale v určitom rozsahu teplôt. Teplota v strede naklonenej oblasti sa považuje za T_g . Nad teplotou T_g majú polymérne reťazce vysokú mobilitu a u niektorých majú reťazce dostatok energie k usporiadaniu sa, tento jav sa nazýva kryštalizácia a je to exotermický proces. K udržaniu rovnakej rýchlosti ohrevu misky a vzorky je potrebné menšie množstvo tepla, čo má za následok zníženie tepelného toku. Pokiaľ sa použije usporiadanie exotermické deje – dole, ako je uvedené na priloženom obrázku, tak je výsledkom pokles v toku tepla. Takýto kryštalizačný pík môže byť použitý k potvrdeniu, že ku kryštalizácii dochádza. Teplota kryštalizácie je definovaná ako najnižší bod poklesu a entalpia kryštalizácie (ΔH_{cc}) sa stanovuje z oblasti pod krivkou. Polymérne reťazce sa voľne pohybujú pri T_m . Topenie je endotermický proces vyžadujúci absorpciu tepla. Energia pridaná behom procesu topenia sa používa k roztaveniu kryštalických oblastí a nezvyšuje priemernú kinetickú energiu reťazcov, ktoré sú už v tavenine. V grafe závislosti tepelného toku na T je T_m teplota na vrchole píku topenia [67].



Obrázok 12 Typická DSC krivka ohrevu semikryštalického polyméru [92]

2.5.3 Polarizačná optická mikroskopia (POM)

Optická mikroskopia je najjednoduchšou a najstaršou metódou pre priame pozorovanie mikroobjektov. K pozorovaniu používa viditeľné svetlo a sústavu šošoviek. Pozorovať je možné suché vzorky aj objekty v roztoku, tiež je možné aj pozorovanie za zníženej teploty. Pozorovanie v svetlom poli patrí k základnej technike mikroskopie. Objekty vidíme vďaka tomu, že absorpciou zoslabujú intenzitu prechádzajúceho svetla, ktoré detekujeme. Pri pozorovaní v tmavom poli do objektu vstupuje len svetlo, ktoré interakciou so vzorkou pozmenilo smer šírenia [68].

Optická polarizačná mikroskopia je zariadenie, ktoré slúži ku zviditeľneniu vzoriek, vykazujúcich dvojlom. K tomuto zviditeľneniu sa používa skutočnosť, že dvojlomné vzorky všeobecne produkujú elipticky polarizované svetlo. Celková štruktúra zariadenia zahŕňa oproti bežnému mikroskopu navyše dva polarizátory, medzi ktorými je vzorka umiestnená. Polarizačný mikroskop môže pracovať s ľubovoľným nastavením dvoch polarizátorov, ktoré pre prehľadnosť nesú označenie polarizátor (P) a analyzátor (A), pretože sa môže jednať o dva identické kusy. Pred vložením, je vhodné si polarizátory nastaviť do skríženej polohy a takouto sústavou neprejde žiadne svetlo. Pokiaľ vložíme vzorku, ktorá nie je dvojlomná, sústavou stále žiadne svetlo neprejde, až keď vložená vzorka vykazuje dvojlom, medzi polarizátormi vznikne svetlo s eliptickou polarizáciou, ktoré analyzátorom všeobecne nejde potlačiť bez zvyšku a zorné pole sa rozsvieti. Týmto spôsobom sa v prípade skrížených polarizátorov polarizačný mikroskop vlastne stáva detektorom dvojlomu, pokiaľ nie je vložený dvojlomný materiál, zorné pole zostáva tmavé [68].

3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

3.1 Materiály

Bol použitý granulát PLA, PVAc, PCL, PBAT s PLA a mastencom v pomere 70/25/5, EVA, PEG a ich zmesi, ktoré boli pripravené v Polymer Institute Brno (PIB).

Granulát PLA bol Ingeo 2003D od firmy NatureWorks. Jedná sa o termoplastický polymér získaný z obnoviteľných zdrojov a je špeciálne navrhnutý pre použitie pri balení potravín. Tento typ PLA je určený na spracovanie extrudovaním. Potencionálne aplikácie pre Ingeo biopolymer 2003D sú: nádoby na mliečne výrobky, priehľadné nádoby na potraviny alebo prenosné hrnčeky na studené nápoje. V tab. 3 sú uvedené základné parametre udávané výrobcom [72].

Tabuľka 3 Parametre PLA udávané výrobcom [72]

Parametre PLA Ingeo 2003D	
Index toku taveniny, g/10 min (210 °C, 2.16 kg)	6
Špecifická hmotnosť	1,24
T _m (°C)	210
Pevnosť v ťahu pri pretrhnutí (MPa)	7,7
Pevnosť v ťahu (GPa)	500
Predĺženie v ťahu (%)	6

Granulát PVAc bol Vinnex 2525. Jedná sa o pevný termoplastický homopolymér, ktorý sa pripravuje polymeráciou vinylacetátu. V tab. 4 sú uvedené základné parametre, ktoré udáva výrobca Wacker Chemie AG [73].

Tabuľka 4 Parametre PVAc udávané výrobcom [73]

PVAc Vinnex 2525	
Objemová hmotnosť (kg/m ³)	700-850
T _g (°C)	44
T _m (°C)	200
M _w (g/mol)	360 000

Granulát PCL bol Capa 6500 od firmy Perstorp v granulovanej forme. Jedná sa o vysokomolekulárny lineárny polyester odvodený od monoméru kaprolaktonu. V tab. 5 sú uvedené základné parametre, ktoré udáva výrobca [74].

Tabuľka 5 Parametre PCL udávané výrobcom [74]

	Capa 6500
M_w (g/mol)	50 000
T_m (°C)	58-60
T_g (°C)	-61 °C
Obsah vody (%)	< 1
Ťažnosť pri pretrhnutí (%)	800
Index toku taveniny (g/10 min), (160°C, 2.16 kg)	7

Granulát obsahujúci PBAT bol BioBatch 1852 od spoločnosti TechnoCompound. Jedná sa o zmes PBAT/PLA/mastenec v pomere 70/25/5. Ide o flexibilnú biologicky odbúrateľnú zlúčeninu. Medzi typické aplikácie patria záhradné a poľnohospodárske fólie, vrecká na odpadky, hygienické a baliace fólie. V tab. 6 sú uvedené parametre, ktoré udáva výrobca [75].

Tabuľka 6 Parametre zmesi BioBatch 1852 udávané výrobcom [75]

	BioBatch 1852
Index toku taveniny (g/10 min)	4,5
Špecifická hmotnosť (g/cm ³)	1,25
Napätie na medzi klzu (MPa)	22,8
Pevnosť v ťahu (MPa)	31
Predĺženie na medzi klzu (%)	3,5
Predĺženie pri pretrhnutí (%)	490

Granulát EVA bol Escorene Ultra 02528 od spoločnosti ExxonMobil Chemical. Používa sa na prípravu lepidiel a tmelov alebo ako modifikátor viskozity. V tab. 7 sú uvedené základné parametre udávané výrobcom [76].

Tabuľka 7 Parametre EVA udávané výrobcom [76]

	EVA Escorene Ultra 02528
Hustota (g/cm ³)	0,953
Obsah vinyl acetátu (%)	27,6
T_m (°C)	73
Pevnosť v ťahu (MPa)	2,5
Predĺženie pri pretrhnutí (%)	118

Granulát PEG bol Pluriol E8000, ktorý je 100 % aktivovaný PEG. Používa sa ako zmäkčovadlo, mazivo, odpeňovací prostriedok. Môže byť tiež využitý k výrobe chemických medziproduktov ako sú estery mastných kyselín. V tab. 8 sú uvedené parametre udávané výrobcom [77].

Tabuľka 8 Parametre polyméru PEG udávané výrobcom [77]

	Pluriol E8000
Priemerná M_w (g/mol)	8000
Špecifická hmotnosť (g/cm ³)	1,083
T_m (°C)	61
Rozpustnosť vo vode (%)	>10
Viskozita, 99 °C (Pa)	750

Zmesné zložky boli ku granulátu PLA pridané v množstve 15 % v prípade PVAc, PBAT a EVA, tiež v množstve 30 %. Každá zmes, vrátane referenčnej vzorky, ktorú predstavuje čistá PLA, bola pred spracovaním na extrudéri pri 210 °C stabilizovaná 0,5 % Irgafos 168; 0,5 % Irganos 1010 a 0,2 % stearátu vápenatého (CaSt). Granulát PLA a zmes BioBatch 1852 boli pred extrúziou sušené pri teplote 80 °C po dobu 5 h. Zloženie a názvy PLA a granulovaných zmesí sú uvedené v tab. 9. Novo pripravený granulát PLA a zmesí bol za účelom ďalšej charakterizácie spracovaný lisovaním, ktorému predchádzalo sušenie pri teplote 80 °C po dobu 4 h v sušičke. Lisovanie ďalej prebiehalo v hydraulickom lise Fontijne Press LabEcon 300 pri teplote 190 °C a boli pripravené tenké filmy s hrúbkou približne 1 mm.

Tabuľka 9 Zloženie jednotlivých používaných vzoriek udávané v %

Vzorka	A	B15	B30	C15	D15	D30	E15	E30	F	G
PLA	99	84	69	84	84	69	84	69	84	84
PVAc		15	30							
PCL				15						
PBAT + mastenec					15	30				
EVA							15	30		
PEG									15	
Citran monosodný										15
Irgafos 168	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Irganos 1010	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
CaSt	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

3.2 Charakterizácia vzoriek

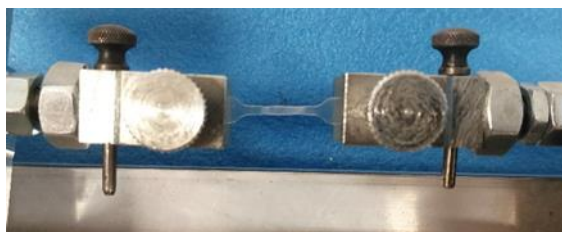
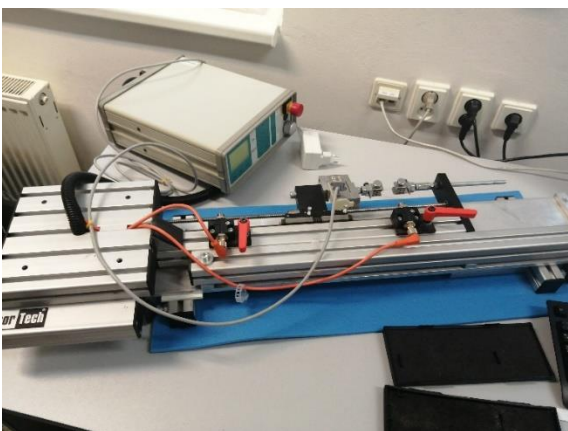
Index toku taveniny bol meraný u vysušeného granulátu, materiál z lisovaných filmov bol charakterizovaný z hľadiska mechanických vlastností ťahovou skúškou a nadmolekulárna štruktúra bola skúmaná metódou POM a DSC.

3.2.1 Index toku taveniny

Index toku taveniny (MVR) bol meraný ihneď po vysušení granulátu pred lisovaním. Meranie bolo vykonané na plastomere Ceast pri ohreve vzoriek na teplotu 190 °C a zaťažení hmotnosťou 2,16 kg. Každý typ granulátu bol meraný jeden krát.

3.2.2 Mechanické vlastnosti v ťahu

Z výliskov boli vyrazené telesá v tvare „psej kosti“. Celková dĺžka vyrazených telies bola 55 mm, dĺžka lopatky bez zakrivenia bola 18 mm a šírka približne 2 mm. Počiatočná dĺžka krčku telesa bola 10 mm a upínacia dĺžka telies 28 mm. Ťahová skúška bola vykonaná za laboratórnej teploty, všetky vzorky boli pri meraní v sklovitom stave (pod T_g PLA), na horizontálnom trhacom zariadení LabTest 4.005S-H od firmy LaborTech s 500 N silomernou hlavou (obr.13). Rýchlosť namáhania bola 5 mm/min. Upnuté teleso je zobrazené na obr. 13. Rozmery krčku boli merané pre každé testované teleso zvlášť. Z každej vzorky bolo testovaných min. 5 telies.



Obrázok 13 Trhacie zariadenie (vľavo) a upnutie testovacích telies (vpravo)

3.2.3 Nadmolekulárna štruktúra

Charakterizácia pripravených vzoriek metódou DSC bola realizovaná na prístroji NETZSCH DSC 204 F1. Do meracích hliníkových panvičiek bolo navážené také množstvo vzorky, ktoré odpovedalo približne 9 mg. Hliníkové panvičky boli následne zatavené studeným spojmom a viečko panvičky bolo prepichnuté. V dusíkovej atmosfére boli vykonané dva typy merania, a to neizotermická a zotermická kryštalizácia; neizotermická kryštalizácia prebiehala pri dvoch rýchlostiach chladenia (1 a 10 °C/min), pričom každá vzorka bola podrobená ohrevu a chladeniu dvakrát, izotermická kryštalizácia prebiehala pri teplote 95 a 105 °C so zotrvaním 3 h. Parametre merania sú uvedené v tab. 10.

Tabuľka 10 Parametre merania metódou DSC

Neizo_10	Ohrev rýchlosťou 10 °C/min na 190 °C; následné chladenie rýchlosťou 10 °C/min na 24 °C.
Neizo_1	Ohrev rýchlosťou 10 °C/min na teplotu 190 °C; následné chladenie rýchlosťou 1 °C/min;
IZO_105/95*	Ohrev rýchlosťou 10 °C/min na 190 °C; následne chladenie 20 °C/min na teplotu 105/95 °C a výdrž po dobu 3 h; chladenie na 24 °C, následne ohrev na 190 °C a chladenie rýchlosťou 10 °C na 24 °C.

*U vybraných vzoriek (D-15, D-30, E-15 a F) bolo tiež vykonané meranie s výdržou po dobu 1 h.

Hodnoty získané z prvých ohrevov boli spriemerované. Kryštalický podiel bol vypočítaný podľa rovnice 1:

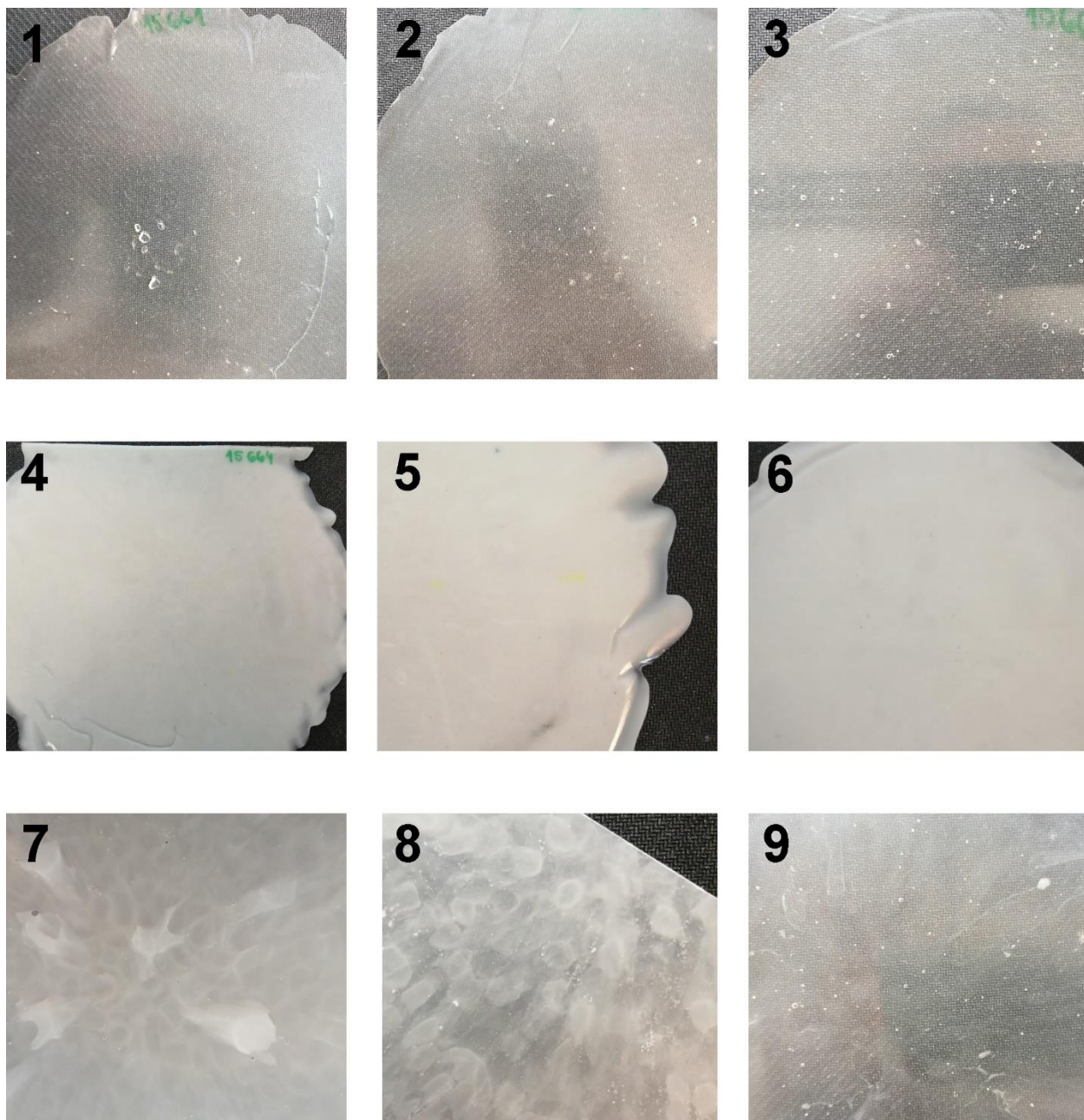
$$\chi_c = \frac{\Delta H_t - \Delta H_{cc}}{\Delta H_t^0 \cdot w} \cdot 100 \quad (1)$$

kde χ_c označuje kryštalický podiel polyméru v (%), ΔH_t označuje entalpiu topenia, ΔH_{cc} označuje entalpiu studenej kryštalizácie a ΔH_t^0 označuje entalpiu topenia čistej zložky, v našom prípade PLA, ktorej hodnota je 93,7 J/g [78].

Priebeh izotermickej kryštalizácie bol pozorovaný pomocou mikroskopu OLYMPUS BX50. Vzorky boli podrobené ohrevu rýchlosťou 20 °C/min na teplotu 190 °C pomocou vyhrievacieho stolíku LINKAM LTS 350. Po roztopení vzorky bol vytvorený tenký film. Nasledovalo chladenie rýchlosťou 20 °C/min na teplotu 105/95 °C, pri ktorej vzorka zotrvala po dobu 3 h a nasledovalo chladenie na laboratórnu teplotu. Pri použití lineárne polarizovaného svetla a sádrovcovej doštičky dochádzalo k interferenciám svetla a ku vymiznutiu zelenej vlnovej dĺžky svetla, zostávajúce farby sa zložili do purpurovej. To bola farba opticky izotropnej priehľadnej vzorky – pozorovanie bolo vykonané s osvitom zdola, inak by štruktúra nemohla byť vo farbe pozorovaná.

4 VÝSLEDKY A DISKUSIA

Na obr. 14 je možné vidieť vylisované vzorky. Vzorky sa od seba po spracovaní vizuálne líšili. Čistá PLA (A) je priehľadná a vo výlisku je miestami možné pozorovať prítomnosť vzduchových bublín. Vzorky s PVAc (B-15, B-30) boli po vylisovaní tiež priehľadné a bez odmiešaných oblastí (bez zákalu). Obsah vzduchových bublín bol u týchto vzoriek v porovnaní s čistou PLA o niečo vyšší. Vzorka obsahujúca PCL (C15) bola bielej farby a bolo v nej možné pozorovať svetlejšie a tmavšie oblasti, čo môže naznačovať nehomogenitu výliskov a potvrdzovať zľú miešateľnosť PCL a PLA [79]. Vzorky obsahujúce PBAT a mastenec (D-15, D-30) boli bielej farby a homogénne. Vo vzorkách obsahujúcich kopolymér EVA (E-15, E-30) došlo k viditeľnému oddeleniu jednotlivých fáz. Vzorky obsahovali svetlejšie a tmavšie plochy, vzorka E-30 navyše obsahovala veľké množstvo vzduchových bublín. Posledný výlisok, ktorý obsahoval PEG (F-15), bol priehľadný podobne ako PLA a zo všetkých vzoriek pôsobil aj ako najviac húževnatý. Výlisok bol tiež pripravený zo vzorky G-15 (obr. 15), táto vzorka obsahovala ako druhú zložku citran monosodný. Vzorka vykazovala vysokú krehkosť (lámala sa pri príprave vzoriek na testovanie), taktiež mala veľmi vysoký index toku taveniny a už pohľadom bolo možné konštatovať, že došlo k oddeleniu jednotlivých zložiek zmesi. Z týchto dôvodov bola pre testovanie vyradená ako nevyhovujúca.



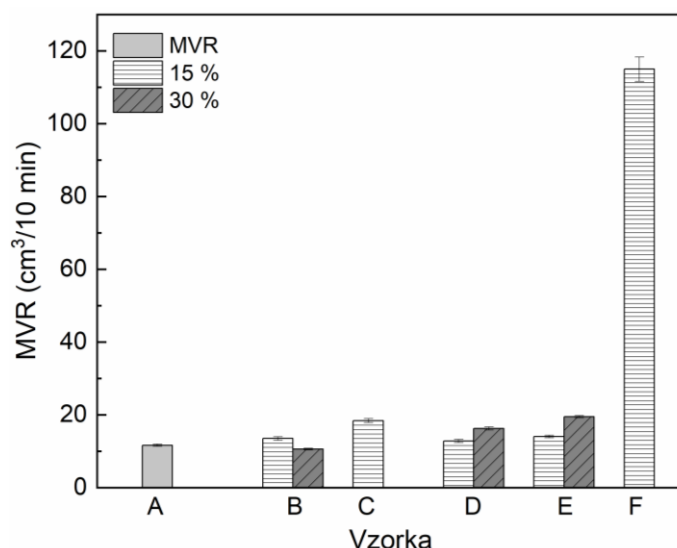
Obrázok 14 Výlisky vzoriek, čísla jedna 1-9 označujú vzorky: A, B-15, B-30, C-15, D-15, D-30, E-15, E-30, F-15



Obrázok 15 Vzorka G-15, ktorá nebola použitá k ďalšej charakterizácii

4.1 Objemový index toku taveniny

Objemový index toku taveniny (MVR) bol meraný u všetkých vzoriek a ich porovnanie je možné vidieť na obr. 16. U všetkých vzoriek došlo k navýšeniu MVR s výnimkou vzorky obsahujúcej 30 % PVAc. Index toku taveniny čistej PLA bol stanovený na $11,6 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$. V zmesiach došlo k navýšeniu MVR v rozsahu 16-65 %, pričom k najvyššiemu až 10násobnému navýšeniu došlo u vzorky obsahujúcej PEG. Prídavok PEG pôsobí v zmesiach s PLA ako plastifikátor, čo má vplyv aj na zvýšenie MVR, nakoľko PEG umožňuje lepší pohyb reťazcov polyméru [84]. Podľa MVR vzorky F-15 môžeme usudzovať, že daná vzorka nie je vhodná pre spracovanie. Po prídavku PCL (C-15) bol index toku navýšený oproti čistej PLA o 58 %. K zvýšeniu MVR došlo aj po pridaní PBAT. Zatiaľ čo vo vzorke D-15 obsahujúcej 15 % PBAT bola zmena nepatrná, tak po pridaní 30 % (D-30) došlo k navýšeniu MVR o 40 %. Vo vzorkách E taktiež došlo k navýšeniu MVR. Index toku taveniny opäť rástol s koncentráciou druhej zložky. Po pridaní 15 % (E-15) došlo k navýšeniu o 21 % a po pridaní 30 % kopolyméru EVA (E-30) došlo k navýšeniu o 64 %.



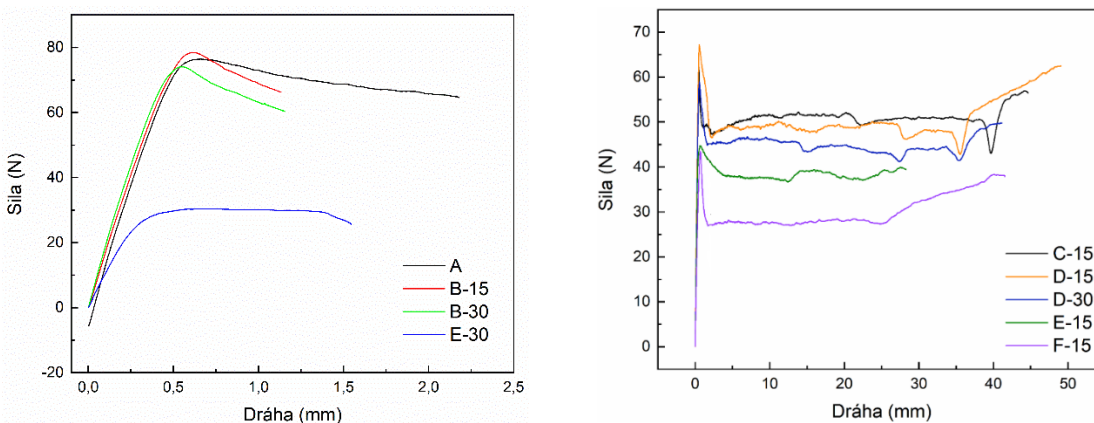
Obrázok 16 MVR PLA a jeho zmesí

4.2 Mechanické vlastnosti v ťahu

Na základe výsledkov ťahovej skúšky je zrejmé, že prídavok zmesných zložiek ovplyvňuje mechanické vlastnosti PLA a rozdiel je pozorovateľný na ťahových krivkách zobrazených na obr. 17. Vo všetkých vzorkách došlo k plastickej deformácii (vo všetkých vzorkách bola prítomná medza sklzu, za ktorou nasledovala tvorba krčku). Vo vzorkách C-15, D-15, D-30 a F-15 dochádzalo k výraznému dĺženiu a pred pretrhnutím k deformačnému spevneniu, ktoré je najvýraznejšie u vzoriek D-15 a F-15. Z obr. 17 je na prvý pohľad tiež zrejmé, že najhoršie mechanické vlastnosti vykázala vzorka s prídavkom 30 % EVA (E-30). Prídavok PVAc (B-15, B-30) mechanické vlastnosti vzoriek nezmenil, zatiaľ čo všetky ostatné zložky mnohonásobne zvýšili ťažnosť a PLA tým zhúževnatili. Pevnosť v ťahu a pri pretrhnutí, ťažnosť na medzi sklzu a pri pretrhnutí ako aj modul pružnosti sú prezentované grafmi na obr. 18.

Aj keď sa PLA pri príprave testovacích telies správala krehko, vykazovala medzu sklzu a vznik krčku, teda mierne plastické správanie, čo ale nie je v zhode s prácou Anderson a kol. [85], podľa ktorej mala vzorka vykazovať krehké správanie. U vzorky čistého PLA bola nameraná najvyššia pevnosť (48,1 MPa).

Prídavok zložky B mechanické vlastnosti výrazne neovplyvnil (hodnoty pevností a ťažností sú v rámci chyby porovnateľné), ale prídavok 30 % PVAc (vzorka B-30) mierne navýšil modul pružnosti na hodnotu 1163 MPa z pôvodných 1064 MPa (čistý PLA). Tento modul pružnosti je zároveň najvyšším dosiahnutým modulom. Vzorka sa správala aj vyzerala veľmi podobne ako čistý PLA.



Obrázok 17 Ťahové krivky jednotlivých vzoriek

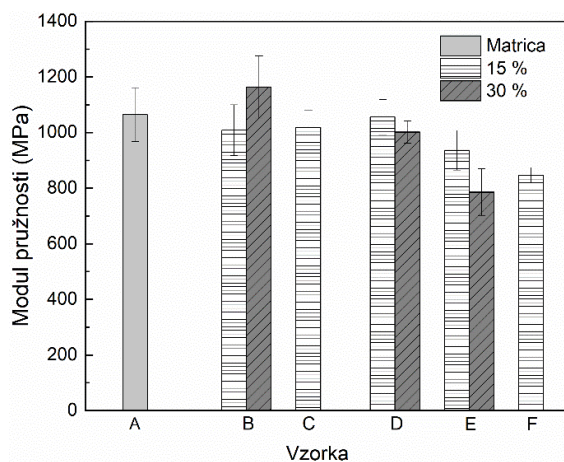
Prídavok zložky PCL (C) spôsobil mierny pokles pevnosti a modulu pružnosti. Ťažnosť bola v porovnaní so vzorkou čistého PLA výrazne zvýšená (na 349 %), pretože PCL sa vyznačuje ťažnosťou pri pretrhnutí 800 %. Wachirahuttapong a kol. vo svojej práci popisovali zvýšenie ťažnosti PLA po prídavku PCL do 15 %, čo sa odrazilo vo vyššom module pružnosti, ale nižšej pevnosti. V porovnaní s touto prácou bola nameraná pevnosť vyššia ale naopak modul pružnosti dosiahnutý analyzovanou vzorkou bol nižší [79]. Na rozdielnosť výsledkov mali pravdepodobne vplyv podmienky testovania, pretože v uvedenej literatúre boli vzorky namáhané rýchlosťou 50 mm/min.

Prídavok PBAT a mastenca (D-15, D-30) zlepšil ťažnosť vzoriek v porovnaní s čistým PLA. Po prídavku 15 % zmesnej zložky sa ťažnosť zvýšila o 279 % a po prídavku 30 % o 352 %. Zlepšenie mechanických vlastností prídavkom PBAT sa zhoduje s výsledkami Yeh a kol. [83].

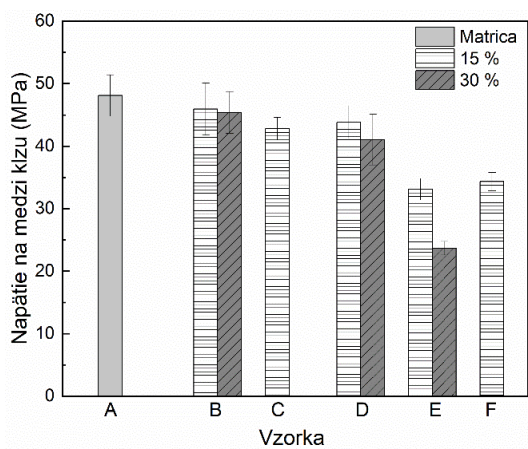
Rôzna koncentrácia kopolyméru EVA spôsobila, že sa vzorky správali odlišne. Prídavok 15 % spôsobil pokles modulu pružnosti o 13 % a pevnosti o 45 % v porovnaní s čistým PLA. Došlo však k zlepšeniu ťažnosti, a to 12násobne. Vzorka s 30 % zmesnej zložky, vykazovala výrazne horšie mechanické vlastnosti. Modul pružnosti klesol o 35 % a pevnosť o 37 %. Ťažnosť bola v tomto prípade mierne zvýšená (o 2 %). Zhoršenie mechanických vlastností môže byť vysvetlené horšou miešateľnosťou kopolyméru EVA a PLA pri vyšších koncentráciách kopolyméru a v prípade prídavku 30 % teda došlo k separácii prítomných fáz. Kvapôčky kopolyméru EVA, ktoré je možné pozorovať aj na obr. 34, pôsobili ako zábrany, brániace kryštalizácii PLA, čo negatívne ovplyvnilo mechanické vlastnosti. Tento výsledok je v súlade s výsledkami publikovanými Tabi a kol. [80].

Vzorka F vykazovala najvyššiu ťažnosť pri pretrhnutí a to 20násobne vyššiu v porovnaní s čistým PLA. Zároveň došlo k zníženiu modulu pružnosti o 26 %, pevnosť bola znížená o 41 %, čo sa zhoduje s výsledkami skupiny Li a kol. [84], ktorí vo svojej práci zdokumentovali zlepšenie ťažnosti a zhoršenie pevnosti a modulu pružnosti PLA s rastúcou koncentráciou PEG v zmesi. Predĺženie dosiahnuté testovanými vzorkami bolo však vyššie, ako sa uvádza v tejto práci

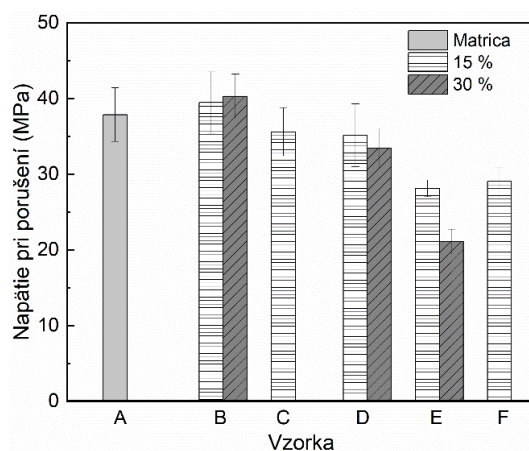
a naopak modul pružnosti bol nižší, čo opäť pravdepodobne súvisí s parametrami jednotlivých komponent zmesi.



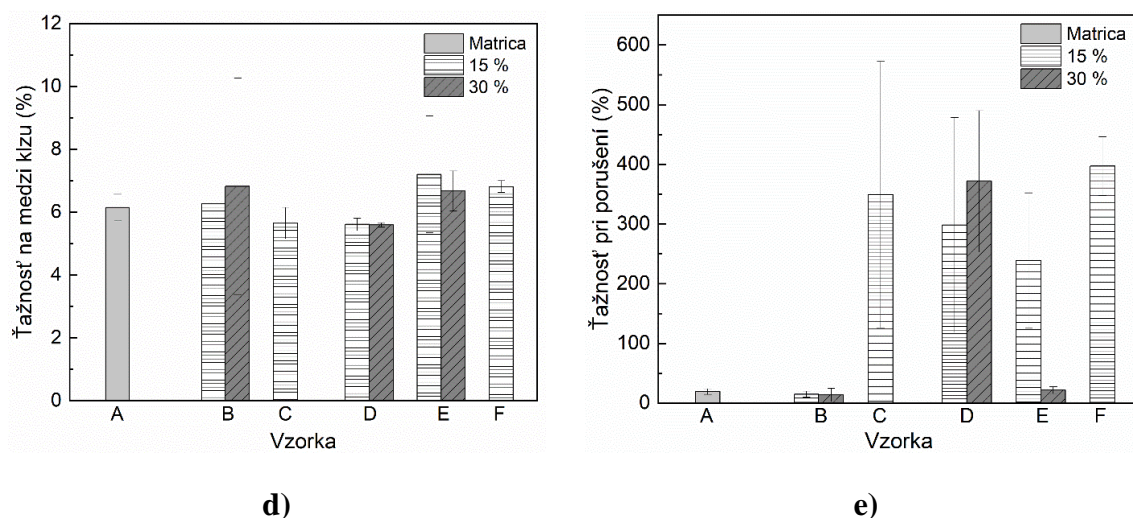
a)



b)



c)



Obrázok 18 Mechanické vlastnosti testovaných vzoriek, a) modul pružnosti, b) napätie na medzi sklzu, c) napätie pri porušení, d) ťažnosť na medzi sklzu a e) ťažnosť pri porušení

4.3 Nadmolekulárna štruktúra

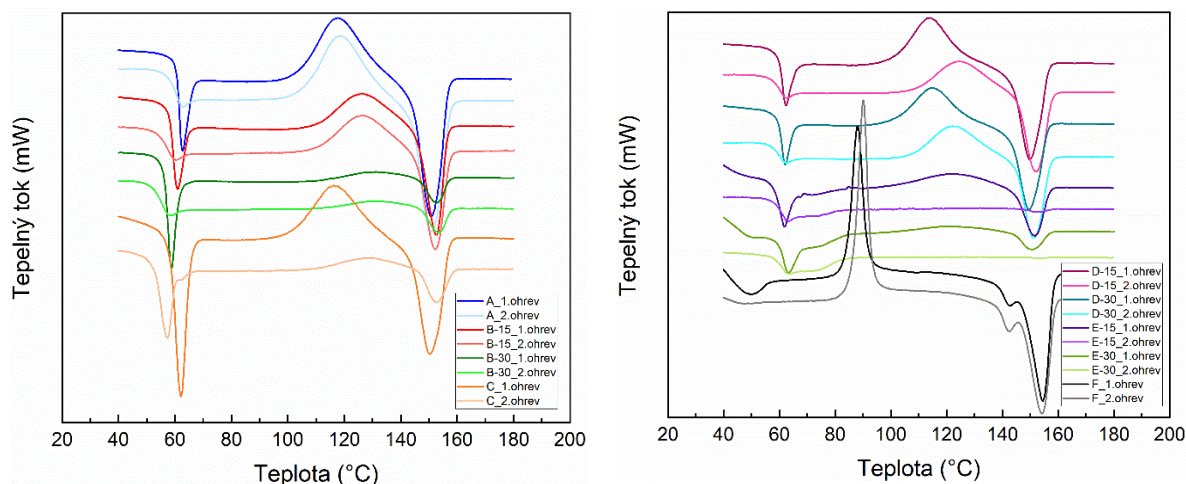
4.3.1 Nadmolekulárna štruktúra vyhodnotená z DSC – neizotermická kryštalizácia

Pomocou metódy DSC boli vyhodnotené prechodové teploty, entalpie studenej kryštalizácie (ΔH_{cc}) a topenia (ΔH_t) a bola vypočítaná kryštalinita vzoriek.

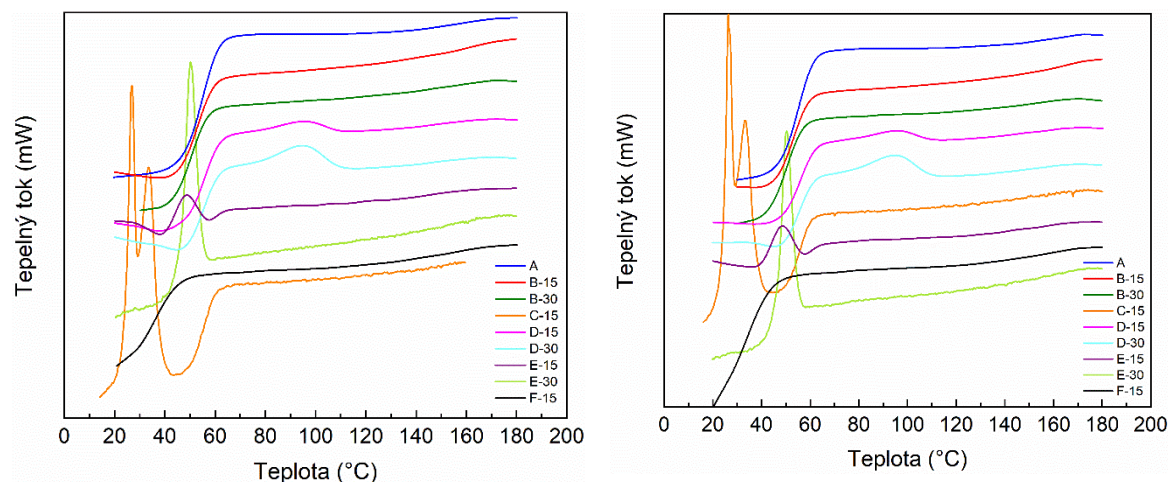
Všetky pripravené vzorky boli prevažne v amorfnom stave, pretože pri ohreve došlo k intenzívnemu sklovitému prechodu PLA s javom relaxácie (okrem vzoriek C a E u ktorých sa sklovitý prechod prekrýval s topením zmesných zložiek) a k prevažne výraznej studenej kryštalizácii (obr. 19 a 20), ktorá bola menej intenzívna u zmesí B-30, E-15 a E-30, teda s prídavkom PVAc a EVA. Po neizotermickej kryštalizácii bol vo všetkých vzorkách zaznamenaný mierny posun T_g , T_{cc} , T_t medzi prvým a druhým ohrevom, čo bolo spôsobené zmenou štruktúry po roztavení a schladení, namerané hodnoty T_g sú uvedené v tab. 11.

Tabuľka 11 Hodnoty T_g vzoriek pri prvom a druhom ohreve

		A	B-15	B-30	D-15	D-30	F-15
1 °C/min	1.ohrev	57,6	56,0	53,1	57,3	57,0	39,0
	2.ohrev	59,8	56,9	54,5	60,9	61,2	-
10 °C/min	1.ohrev	60,2	57,6	55,3	59,0	58,7	40,4
	2.ohrev	59,3	56,1	54,3	58,9	59,1	-



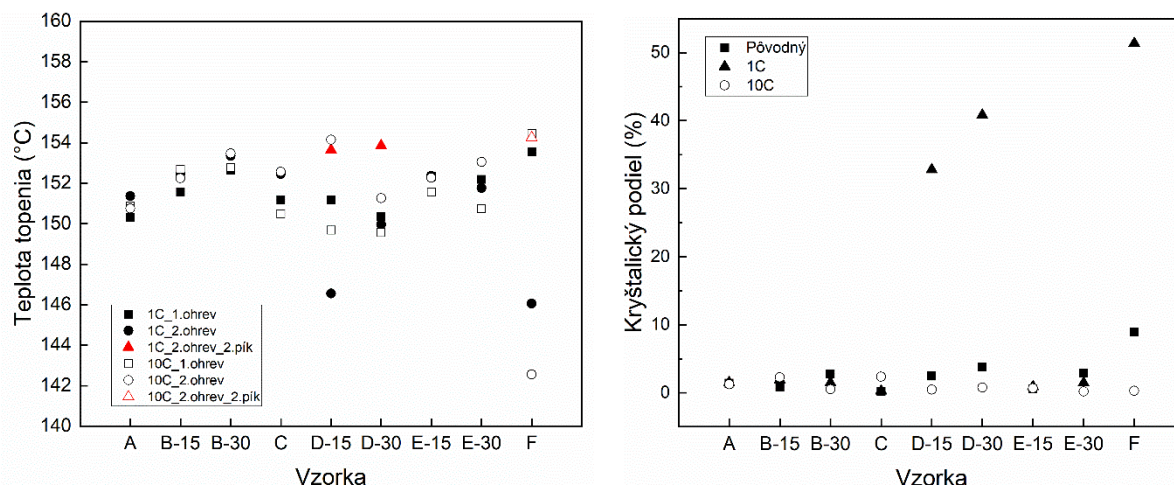
Obrázok 19 DSC krivky prvého a druhého ohrevu, vybraných vzoriek pri rýchlosti chladenia 10 °C/min



Obrázok 20 DSC krivky prvého (vľavo) a druhého (vpravo) chladenia vybraných vzoriek rýchlosťou 10 °C/min

Teplota topenia PLA bola stanovená na 146-155 °C a mierne klesla po chladení pomalou rýchlosťou (obr. 21), najväčší pokles bol pozorovaný u vzorky s PEG (F-15). Pík topenia bol vo všetkých vzorkách jednoduchý a len vo vzorke s PEG boli detekované dva píky topenia. To veľmi pravdepodobne súvisí s dvomi kryštalografickými formami PLA, forma α' , ktorá vzniká pri nižšej teplote kryštalizácie a topí sa tiež pri nižšej teplote, ale po roztopení rekryštalizuje na dokonalejšiu formu α [89, 90]. Kryštalický podiel PLA bol nízky (1,4-1,9 %) a po chladení štandardnou rýchlosťou (10 °C/min) vo väčšine vzoriek ešte klesol ako je zrejmé z obr. 21. Kryštalický podiel stúpol len v zmesi s PBAT a mastencom u oboch koncentrácií a po prídavku PEG (vzorka F) po pomalom chladení (1° C/min). Je teda zrejmé, že tieto dve činidlá kryštalizáciu PLA podporujú, ale len pri pomalom chladení. Tvar DSC kriviek sa behom štandardného a pomalého chladenia nemenil, kryštalizačné teploty však s rýchlosťou chladenia klesali. Na krivkách druhého ohrevu už k relaxácii sklovitého prechodu u PLA nedošlo, čo spolu

s posunom T_{cc} alebo úplným vymiznutím kryštalizačného píku, poukazuje na zmenu v štruktúre a to tiež u čistého PLA.



Obrázok 21 Teploty topenia vzoriek (vľavo) pri prvom a druhom ohreve po rýchlostiach chladenia 1 a 10 °C/min a kryštalický podiel vzoriek (vpravo) pôvodných a po chladení 1 a 10 °C/min

Vo vzorke čistého PLA (A) bolo možné vyhodnotiť sklovitý prechod pri teplote 60 °C, studenú kryštalizáciu pri 118 °C a topenie pri teplote 151 °C. Kryštalický podiel vzorky A bol nízky (1,9 %), môžeme teda predpokladať, že v priebehu lisovania nebol dostatočný čas k vykryštalizovaniu PLA. V priebehu chladenia nie je ani pri jednej rýchlosti zaznamenaná kryštalizácia. V oboch prípadoch však pri druhom ohreve došlo k posunu studenej kryštalizácie k vyšším teplotám a k zmierneniu relaxácie sklovitého prechodu, ktorá je pozorovaná vo všetkých vzorkách a jej príčinou je rýchle uvoľnenie pohybu reťazcov v prevažujúcej amorfnej fáze.

Po prídavku PVAc došlo pri prvom ohreve k miernemu zníženiu T_g PLA, pričom k zníženiu na 57 °C došlo po prídavku 15 % PVAc a na 55 °C v prípade koncentrácie 30 %. Prejavil sa tak zmäčkový efekt PVAc ako plastifikátoru [86]. V prípade prídavku 30 % PVAc došlo k výraznému zníženiu píku studenej kryštalizácie, ako aj píku topenia PLA, čo poukazuje na to, že PVAc vo väčšej koncentrácii pravdepodobne bráni PLA v kryštalizácii.

Vo vzorke C sa PCL topí pri ohreve a prekrýva sa tak so sklovitým prechodom PLA, pri štandardnom aj pomalom chladení potom dochádza ku kryštalizácii PCL v dvoch píkoch pri 26 a 33 °C. Pri následnom ohreve bola v oboch prípadoch stále pozorovaná studená kryštalizácia PLA, pričom po rýchlom chladení bola menej výrazná (došlo k zníženiu píku studenej kryštalizácie ako aj píku topenia). Kryštalický podiel bol oproti čistej PLA zvýšený o 1 %, je možné teda usudzovať, že PCL ako zmesná zložka kryštalizáciu PLA nepodporovala.

V prípade PBAT nedochádza k výraznému ovplyvneniu T_g ani T_{cc} – došlo len k miernemu posunu týchto teplôt k vyšším teplotám, takže PBAT nepôsobí ako zmäčkovadlo a obmedzuje usporiadanie reťazcov PLA pri ohreve. V tejto vzorke je potrebné mať na pamäti, že zmesná zložka

je sama zmesou PBAT, PLA a mastenca a je to jediná zmesná zložka, v ktorej je pri štandardnom aj pomalom chladení viditeľný pík kryštalizácie PLA, ktorého intenzita rastie s obsahom zmesnej zložky. Kryštalizácia PLA behom chladenia súvisí so zmenšením píku studenej kryštalizácie pri následnom (druhom) ohreve. Môžeme predpokladať, že kryštalizáciu PLA pri chladení inicioval ako nukleačné činidlo mastenec [81]. Pomocou TGA a FTIR bolo potvrdené, že biely nerozložiteľný podiel týchto vzoriek tvoril mastenec a jeho obsah bol stanovený na 0,68 % vo vzorke D-15 a 1,35 % vo vzorke D-30.

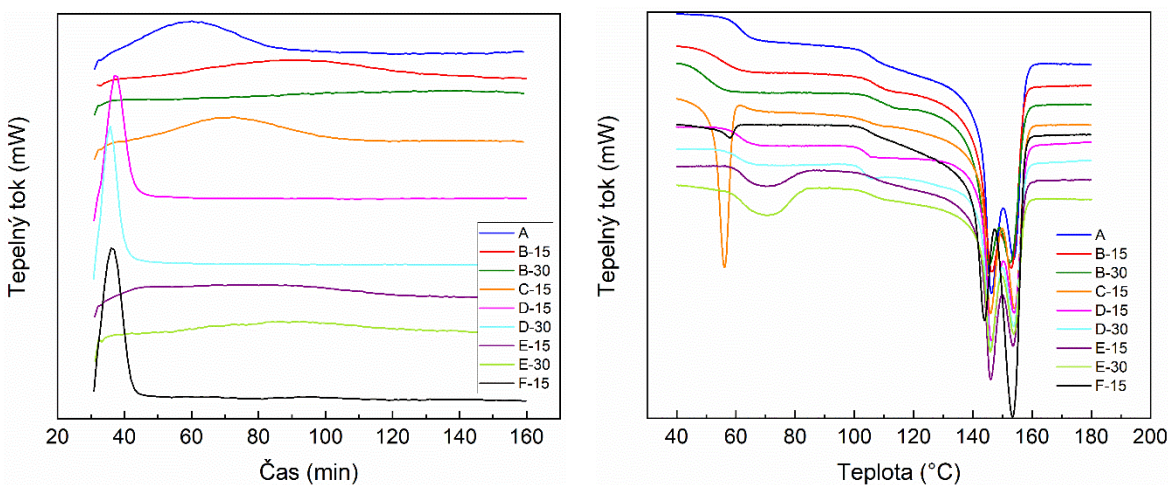
V zmesiach obsahujúcich kopolymér EVA, nebolo možné presne určiť T_g , nakoľko u tejto zložky dochádza k topeniu v rozsahu teplôt 40-100 °C a teda k prekryvu sklovitého prechodu PLA. Pri chladení dochádzalo v oboch prípadoch ku kryštalizácii kopolyméru EVA a miera jeho kryštalizácie rástla s jeho koncentráciou. Zložky zmesi nie sú miešateľné a v matrici PLA boli odmiešané kvapôčky kopolyméru EVA (pozorované na POM). Kopolymér EVA bránil PLA v kryštalizácii, čo sa prejavilo pri prvom ohreve znížením kryštalizačného píku studenej kryštalizácie (v porovnaní s čistým PLA) a píku topenia. Pri druhom ohreve už studená kryštalizácia ani topenie PLA na DSC krivkách neboli pozorované vôbec. Pri chladení taktiež nebola pozorovaná kryštalizácia PLA, došlo však ku kryštalizácii kopolyméru EVA v rozsahu teplôt 40-60 °C. Kryštalický podiel PLA pri štandardnom chladení predstavoval 0,7 % a pri pomalom chladení 0,9 %. Tieto výsledky sú v rozpore s výsledkami prezentovanými Tabi a kol. [80], ktorí vo svojej práci popisali nukleačný efekt kopolyméru EVA na PLA (PLA s nízkym obsahom D-laktidu). V prípade oboch koncentrácií EVA je pri druhom ohreve pozorovaný široký pík topenia kopolyméru EVA pri teplotách 40-70 °C, pričom kryštalický podiel kopolyméru EVA v tomto prípade predstavoval 8,9 % pre meranie s pomalou rýchlosťou chladenia a 1,3 % pre štandardnú rýchlosť chladenia.

Vo vzorkách s prídavkom PEG boli pozorované najvýraznejšie zmeny. Pri prvom ohreve sa približne o 20 °C znížilo T_g a o 30 °C T_{cc} . Studená kryštalizácia PLA prebehla veľmi rýchlo a vzniknuté kryštalinity mali podobnú veľkosť, čo je možné usudzovať z úzkeho kryštalizačného píku. U oboch rýchlostí chladenia došlo pri následnom ohreve k topeniu PLA v dvojítom píku.

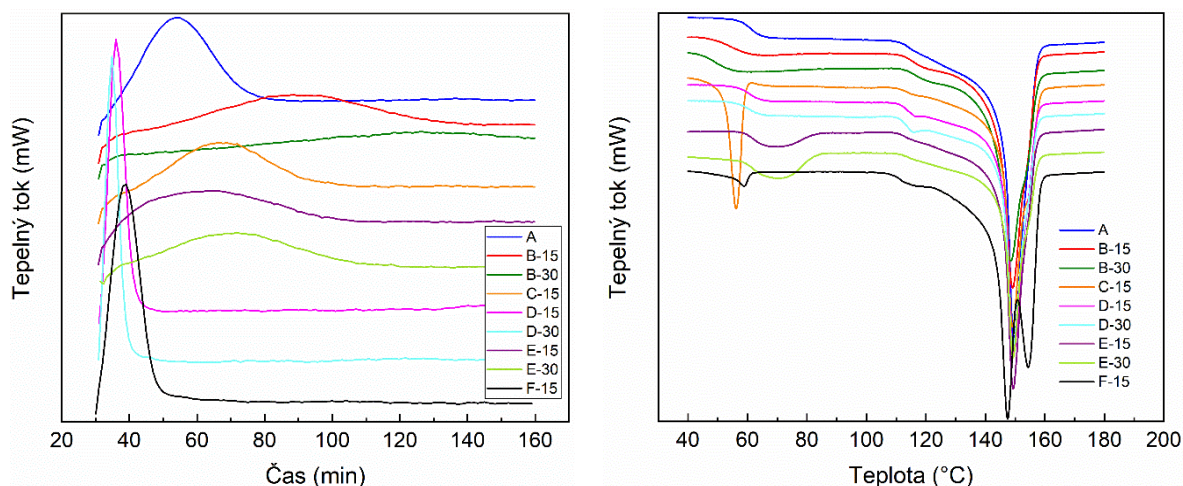
4.3.2 Nadmolekulárna štruktúra PLA po izotermickej kryštalizácii

Priebeh izotermickej kryštalizácie v čase je pre obe teploty (95 a 105 °C) uvedený na obr. 22, 23. Z nich je zrejmé, že PLA intenzívne a rýchlo kryštalizovala v zmesi s PBAT a PEG, ktorých pozitívnu aktivitu potvrdilo aj pomalé chladenie. V prítomnosti ostatných zložiek PLA kryštalizovala pomaly a v prítomnosti PVAc 30 % a EVA nebola pozorovateľná vôbec pri teplote 95 °C. Neznamená to ale, že PLA nekryštalizovala, pretože behom následného ohrevu nedošlo k studenej kryštalizácii a došlo k intenzívnemu topeniu PLA (obr. 22 a 23). Kryštalický podiel PLA behom izotermickej kryštalizácie stúpol na 43-57 % (obr. 24). Ide teda o to, že prístroj nebol natoľko citlivý, aby uvoľnené teplo behom pomalého usporadúvania reťazcov zaznamenal. Teplota izotermickej kryštalizácie mala vplyv na výslednú štruktúru – pri nižšej teplote pravdepodobne vždy vznikala fáza α' , pretože všetky vzorky vykázali dva píky topenia a po

izotermickej kryštalizácii pri vyššej teplote sa objavil len jeden pík topenia, ktorý je prisúdený fázi α ; výnimkou bola len zmes s PEG, u ktorej sa objavili vždy dva píky topenia. Teplota topenia u všetkých vzoriek v porovnaní s prvým (pôvodným) ohrevom klesla. Najväčší pokles bol zaznamenaný u vzorky F-15, kde teplota topenia klesla o 5 °C. V prípade oboch teplôt taktiež došlo k rozšíreniu píku topenia v porovnaní s druhými ohrevmi pri neizotermickej kryštalizácii. Toto rozšírenie bolo spôsobené prítomnosťou malých defektných kryštalitov, ktoré vznikali pri chladení vzoriek po izotermickej kryštalizácii na laboratórnu teplotu. Vznik menej dokonalých kryštalitov bol pozorovateľný v priebehu chladenia aj na POM. Pri druhom ohreve taktiež došlo k vymiznutiu píku studenej kryštalizácie. Kryštalický podiel čistej PLA bol pri 95 °C navýšený na 45 % a pri teplote 105 °C na 47 %.



Obrázok 22 DSC krivky vybraných vzoriek; vľavo záznam izotermickej kryštalizácie pri teplote 95 °C a vpravo krivky následného ohrevu

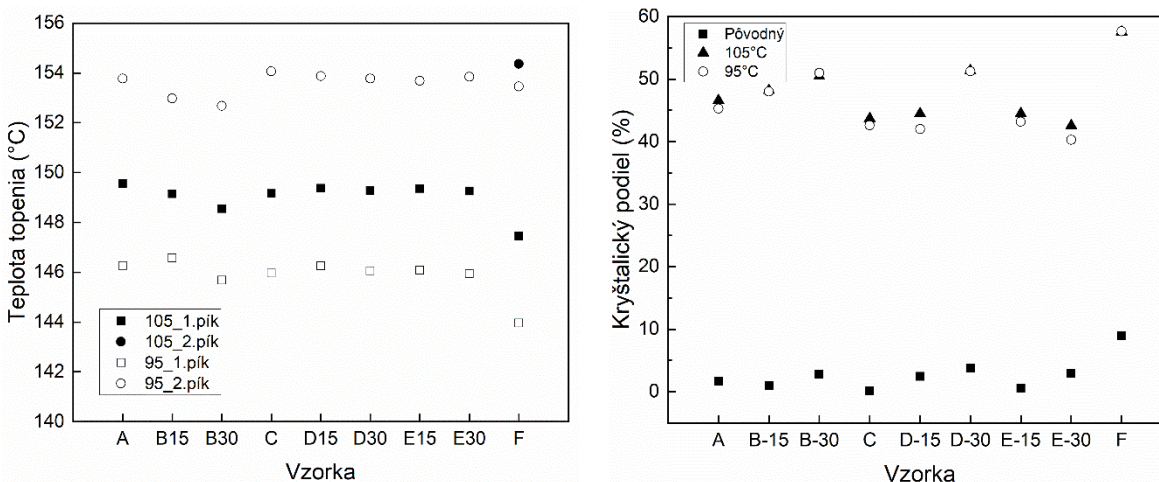


Obrázok 23 DSC krivky vybraných vzoriek; vľavo izotermická kryštalizácia pri teplote 105 °C a vpravo krivky následného ohrevu

Pretože pri izotermickej kryštalizácii pri teplote 95 °C nebol pozorovaný kryštalizačný pík a pri teplote 105 °C len veľmi mierny, zdalo by sa, že PVAc (B-30) vo vyššej koncentrácii bráni kryštalizácii PLA. Pri následnom ohreve nedošlo ku studenej kryštalizácii, teda je možné povedať, že PVAc ako zmesná zložka obmedzuje rýchlosť kryštalizácie, ale neznemožňuje ju, pretože oproti čistej PLA došlo v prípade oboch koncentrácií PVAc k miernemu navýšeniu kryštalického podielu.

V zmesi s PCL (vzorka C) nebola výrazná kryštalizácia PLA zaznamenaná ani pri izotermickom režime merania, kryštalický podiel bol o niečo nižší ako u čistej PLA a teplota izotermickej kryštalizácie na neho nemala vplyv (42 % v prípade 95 °C a 43 % v prípade 105 °C). V týchto vzorkách nebol potvrdený pozitívny vplyv PCL na kryštalizáciu PLA, ako je uvádzané v literatúre [79]. Zlepšenie vplyvu PCL na kryštalizáciu PLA by mohlo byť podporené kompatibilizáciou týchto dvoch zložiek, nakoľko sú veľmi málo miešateľné [79, 87].

Pri izotermickom režime merania došlo k podporeniu kryštalizácie PLA zmesnou zložkou, respektíve mastencom, čo sa pri oboch koncentráciách zmesnej zložky prejavilo výrazným kryštalizačným píkcom a kryštalizácia mala v tomto prípade aj oveľa rýchlejší priebeh (úzky kryštalizačný pík). Kryštalický podiel PLA vo vzorke D-15 činil 43 % u oboch teplôt kryštalizácie, a v prípade vzorky D-30 činil 52 % pre obe teploty. Po izotermickej kryštalizácii po dobu 1 h pri 105 °C vznikol kryštalický podiel približne o 10 % nižší, v porovnaní s 3 h izotermickou kryštalizáciou. Uvedené výsledky sa zhodujú s výsledkami práce Phetwarotai a kol. [82], ktorý pozorovali synergický účinok PBAT a mastenca na kryštalizačnú schopnosť PLA za izotermických podmienok (pri T 100-125 °C po dobu 15 min), ktorý viedol k významnému zníženiu doby kryštalizácie.



Obrázok 24 Teploty topenia vzoriek po izotermickej kryštalizácii pri teplote 95 a 105 °C po dobu 3 h (vľavo), kryštalický podiel vzoriek po izotermickej kryštalizácii pri teplote 95 a 105 °C (vpravo)

Aj keď kopolymér EVA bránil kryštalizáciu PLA pri štandardnom aj pomalom chladení, pri izotermickej kryštalizácii došlo k dosiahnutiu kryštalického podielu 41 a 43 % a súčasne došlo k nižšej miere kryštalizácie EVA (zmenšeniu a zjednodušeniu píku topenia – jeden široký pík topenia pre obe kryštalizačné teploty). Dvojitý pík topenia PLA s intenzívnejším nižšie-temperatúrnym píkom po izotermickej výdržii pri 95 °C demonštruje, že behom kryštalizácie vznikala menej dokonalá kryštalická forma α' . V publikácii Sangeetha a kol. je popisovaný pozitívny efekt kopolyméru EVA na kryštalizáciu PLA, pričom bol pozorovaný posun T_{cc} k nižším teplotám [88]. Pozitívny efekt na rýchlosť kryštalizácie v našom prípade pozorovaný nebol, čo mohlo byť spôsobené skutočnosťou, že zložky prítomné vo vzorkách boli odmiešané.

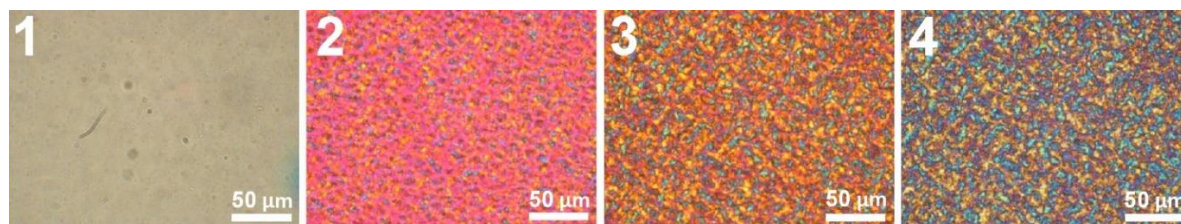
Po izotermickej kryštalizácii pri oboch teplotách v zmesi s PEG bol dosiahnutý najvyšší kryštalický podiel PLA a to 58 %. Pomer píkov topenia reflektuje, že pri 95 °C vzniklo viac formy α' (čo je naopak v porovnaní s čistou PLA aj ostatnými zmesami), zatiaľ čo pri 105 °C pravdepodobne vzniklo viac usporiadanejšej formy α . U vzorky F-15 vzniklo pri izotermickej výdržii pri 105 °C po dobu 1 h 56 % kryštalického podielu, čo je len nepatrne menej, než v prípade 3 h a poukazuje to na rýchlejšiu kryštalizáciu PLA v prítomnosti PEG pri zvolených izotermickej podmienkach.

4.3.3 Nadmolekulárna štruktúra PLA vyhodnotená z POM

Pod POM bol zaznamenaný vývoj kryštalickej štruktúry za izotermickej podmienok (3 h pri 95 a 105 °C) aj za následného chladenia na laboratórnu T. Vzniknutá štruktúra skôr alebo neskôr interagovala s lineárne polarizovaným svetlom (polarizátor a analyzátor kolmo na seba) a so sádrcovou doštičkou v optickej ceste bol výsledný obraz rôzne farebný. Sfarbenie sa odvíjalo od množstva a veľkosti kryštalických útvarov, vrátane orientácie kryštalitov a lamiel v nich. Vznikajúce kryštalické útvary neinteragovali s polarizovaným svetlom od začiatku, ale až od určitej veľkosti. Štruktúra sa líšila s teplotou kryštalizácie, pričom pri chladení väčšinou ešte

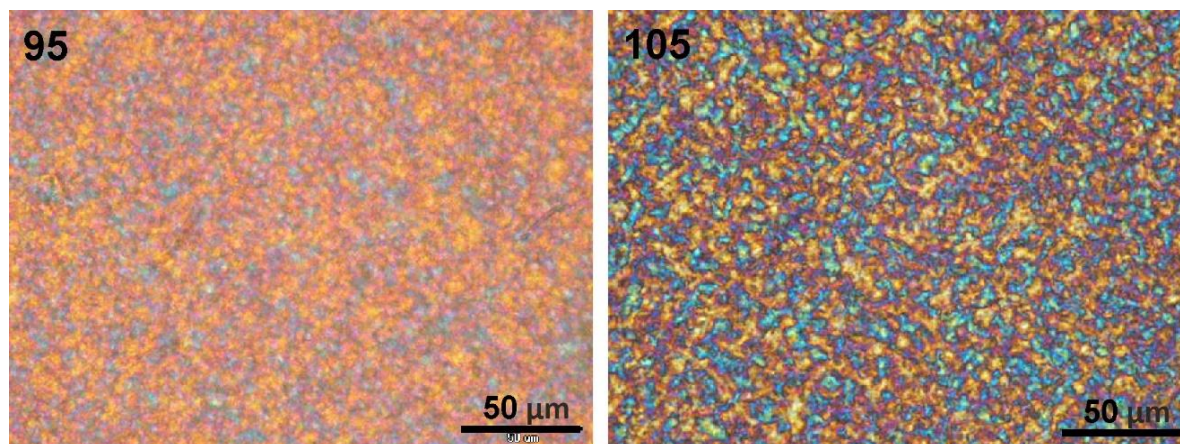
dochádzalo k jej zmene (dokryštalizovanie PLA) a zaznamenaná bola tiež kryštalizácia PCL a EVA. Všetky vzorky boli najskôr roztavené, teda kryštalické látky, ktoré sa do 190 °C topia. Tavenina bola priehľadná a pod skríženými polarizátormi vykazovala ružové sfarbenie a bolo v nej možné pozorovať prítomnosť ďalších látok. U čistej PLA sa jednalo o aditívny systém, u zmesných zložiek sa jednalo o aditíva z nich a v zmesi s PBAT bol prítomný mastenec. Vzorka C obsahujúca 15 % PCL nevykazovala po roztavení číru taveninu aj napriek tomu že obidve zložky majú teplotu topenia nižšiu, vo vzorke nedošlo k úplnému roztopeniu, čo naznačuje prítomnosť aditív s vyššími teplotami topenia.

U čistej PLA došlo behom izotermickej výdrže približne po 4 min k vytvoreniu malých častíc guľovitého tvaru v celom objeme vzorky. Po 19 min začali útvary interagovať s polarizovaným svetlom a vďaka sádrovcovej doštičke boli sfarbené do žltá a modra. Jedná sa o typický prejav dvojlomných kryštalických materiálov (vzniknuté útvary teda boli kryštalické a farba je odozvou natočenia ich lamiel). S časom dochádzalo k rastu vzniknutých kryštalických útvarov PLA a ubúdali tak ružovo sfarbené plochy, ktoré predstavovali amorfnú fázu. Sféroility nevznikli. S nárastom kryštalického podielu v čase sa zvyšovala sýtosť farieb. Kryštality zo začiatku rástli prevažne v jednom smere (žltá farba), s časom ale začali rásť aj kolmo na tento smer, čo sa prejavilo modrým sfarbením. To potom, podľa vizuálneho posúdenia, ku koncu kryštalizácie prevažovalo. Snímky kryštalizácie PLA po 20, 30 a 80 min pri teplote 105 °C uvádza obr. 25. Kryštalizácia PLA nebola ani u jednej z teplôt výdrže ukončená, pretože behom chladenia bol pozorovaný ďalší vývoj kryštalickej štruktúry.



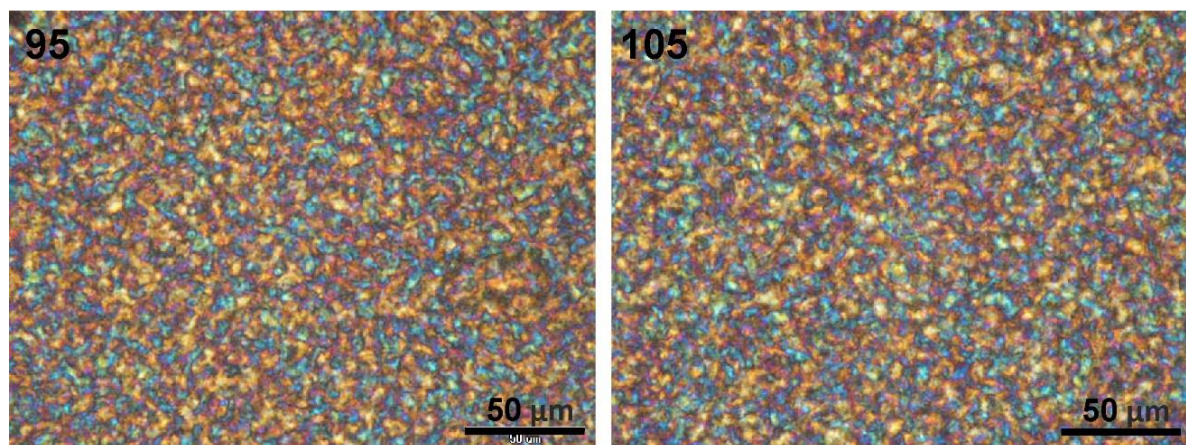
Obrázok 25 POM snímky PLA: 1. Tavenina, 2-4 izotermická kryštalizácia pri teplote 105 °C po 20, 30 a 180 min

Rozdiel medzi kryštalizáciou pri 105 a 95 °C je predovšetkým v hustote vznikajúcich útvarov. Pri teplote 95 °C bola hustota vyššia, teda kryštalické útvary boli menšie a štruktúra sa javila viac zrnitá. Je možné predpokladať, že v porovnaní so štruktúrou vznikajúcou pri 105 °C, bola táto menej dokonalá, čo korešponduje s rekryštalizáciou zaznamenanou pri následnom ohreve na DSC. Snímok kryštalickej štruktúry PLA vzniknutej na konci izotermickej kryštalizácie pri oboch teplotách je na obr. 26.



Obrázok 26 Kryštalická štruktúra vzorky A po 180 min kryštalizácie pri 95 a 105 °C; skrížené polarizátory a sádrovcová doštička

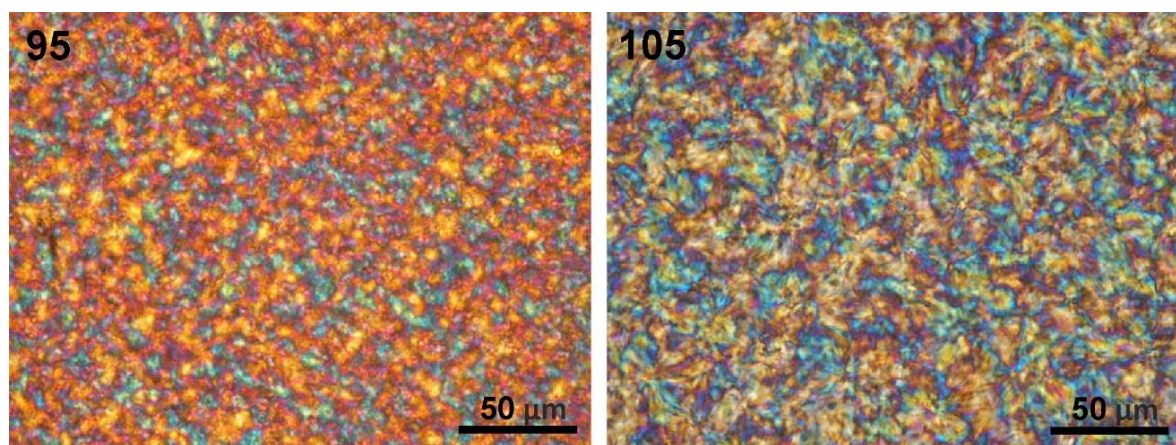
Pri teplote 105 °C bol vznik kryštalických útvarov v zmesi s PVAc (15 %) pozorovaný po 6 min v celom objeme taveniny. Kryštalické útvary postupne rástli a po 30 min bol mikroskop prevedený do režimu so skríženými polarizátormi a vzniknutá štruktúra s polarizovaným svetlom interagovala. V porovnaní s čistou PLA nastal vznik útvarov modrej farby rýchlejšie a po 49 min už modrá farba výrazne prevažovala. Kryštalinity sa postupne vyvíjali a po čase sa pomer medzi žltou a modrou farbou vyrovnal. Ku koncu kryštalizácie bola vo vzorke prítomná žltá, modrá aj malé množstvo ružovej fáze, čo znamená, že bolo vyrovnané zastúpenie na seba kolmo orientovaných kryštalických útvarov a tiež fáze s iným stupňom usporiadania. Po ochladení vzorky na laboratórnu T došlo tiež ku vzniku tmavých plôch, ktoré boli pripísané podchladenej tavenine medzi kryštalitmi alebo na nich (svetlo ju nepresvietilo). Rovnako tomu tak bolo po kryštalizácii pri 95 °C. Pri teplote 95 °C a koncentrácií 15 % PVAc bol pozorovaný vznik kryštalickej fáze po 10 min; útvary boli menšie a bolo ich viac v porovnaní s kryštalizáciou pri 105 °C, takže štruktúra vzniknutá po 3 h vyzerala hustejšie (obr. 27).



Obrázok 27 Kryštalická štruktúra vzorky B-15 po 180 min kryštalizácie pri 95 a 105 °C; skrížené polarizátory a sádrovcová doštička

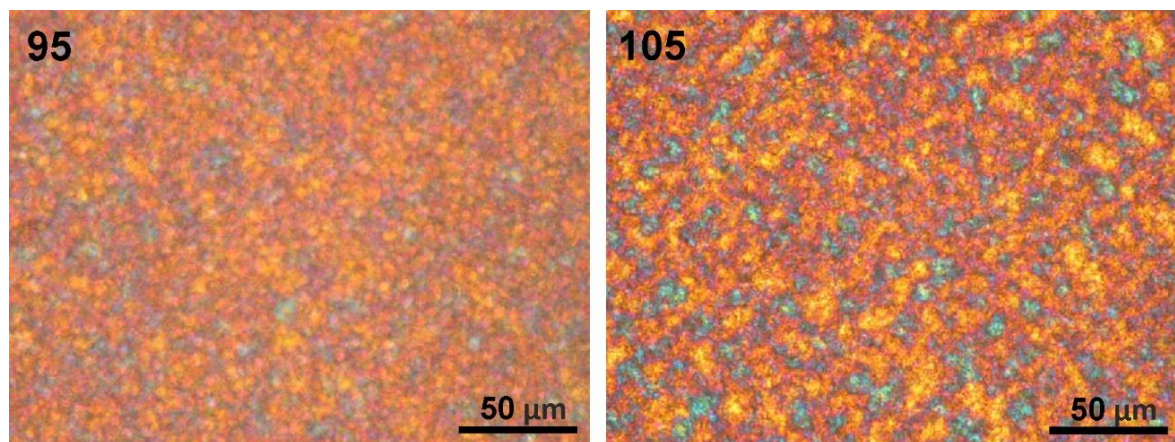
S dvojnásobným množstvom PVAc (B-30) sa doba detekovateľného vzniku kryštálov skrátila na polovicu (14 min), takže nukleácia a počiatočný rast nastali skôr. V tomto prípade došlo ku vzniku veľkých pravidelných sférolitov v celom objeme. Po 65 min bola nukleácia ukončená a vzniknuté sférolity už ďalej len narastali na veľkosti. Po 140 min už neboli pozorované zmeny vo vzorke a preto môžeme predpokladať, že tento čas predstavuje koniec izotermickej kryštalizácie. Jednotlivé sférolity nebolo možné rozlíšiť, pravdepodobne kvôli vzniku malých kryštálov na konci kryštalizácie.

Behom kryštalizácie tejto vzorky (B-30) pri 95 °C nedošlo ku vzniku sférolitov, ale k väčšiemu množstvu malých útvarov, ktoré sa postupne vyvíjali. Po 3 h bolo možné pozorovať väčšie množstvo ružovej, teda amorfnej fázy (obr. 28) a po ochladení nedošlo ku vzniku tmavej podchladenej taveniny.



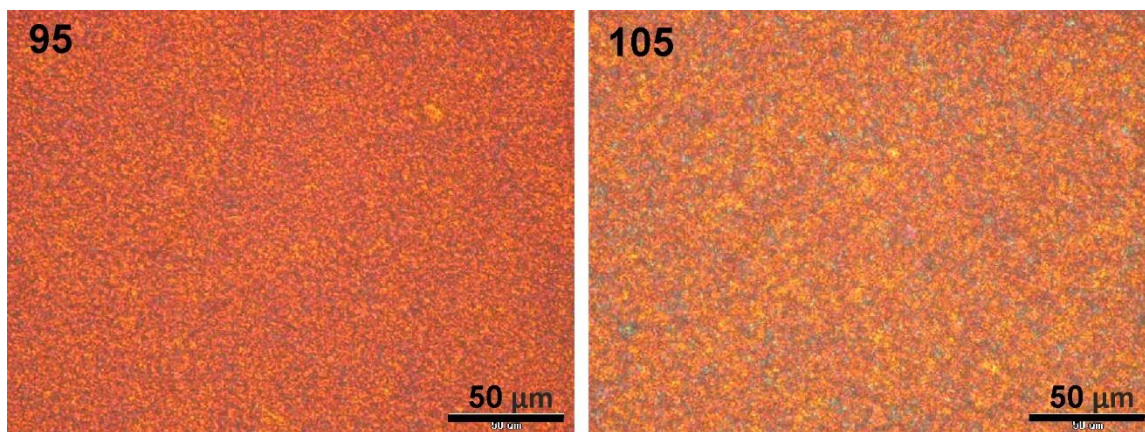
Obrázok 28 Kryštalická štruktúra vzorky B-30 po 180 min kryštalizácie pri 95 a 105 °C; skrížené polarizátory a sádrovcová doštička

Vo vzorke C-15 (PCL) počiatočný rast prebiehal na povrchu neroztavených častíc, ktoré boli viditeľné v tavenine a kryštalizácia prebiehala u oboch teplôt veľmi podobne. Jediný rozdiel bol vo veľkosti kryštálov (menších a viac bolo pri teplote 95 °C), ako je zrejmé z obr. 29. Po ochladení bola u oboch vzoriek prítomná ako ružová fáza (pravdepodobne nízky stupeň usporiadania), tak aj tmavé miesta spôsobené prítomnosťou podchladenej taveniny. Ku koncu chladenia bola pozorovaná kryštalizácia PCL na už prítomných kryštáloch PLA, čo je v zhode so záznamom DSC (20-50 °C). Sférolitická štruktúra PLA, ktorú pozoroval napr. Wachirahuttapong [79], u týchto vzoriek pozorovaná nebola.

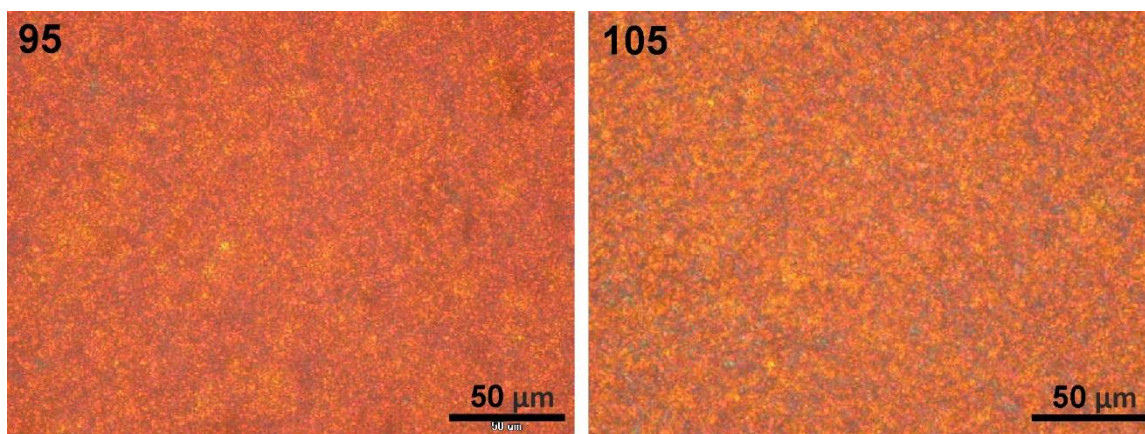


Obrázok 29 Kryštalická štruktúra vzorky C-15 po 180 min kryštalizácie pri 95 a 105 °C; skrížené polarizátory a sádrovcová doštička

Po roztavení vzoriek D (PBAT/PLA/mastenec) nebola prítomná priehľadná tavenina a útvary v nej prítomné interagovali s polarizovaným svetlom; môžeme predpokladať, že väčšina častíc patrila mastencu (ten sa v aplikovanom rozsahu teplôt nemohol roztopiť). Kryštalizácia oboch vzoriek D, nezávisle na izotermickej teplote, prebiehala na povrchu už prítomných útvarov, ktoré pôsobili ako nukleačné činidlo, respektíve ním bol mastenec. Vo vzorkách D-15 aj D-30 vznikali malé kryštalické útvary a v porovnaní s ostatnými vzorkami boli najmenšie (jednotlivé útvary od seba nebolo možné rozlíšiť ani na počiatku kryštalizácie). V tejto vzorke nebol pri chladení zaznamenaný vznik ďalších kryštalických útvarov, ako to bolo napr. vo vzorkách s PCL a EVA. Kryštalické útvary sa pravdepodobne s časom dousporadúvali, avšak vzhľadom k ich veľkosti veľké zmeny vo vzorkách pozorované neboli. Oproti ostatným vzorkám bol taktiež pozorovaný iný pomer farieb, prevažovala žltá a ružová a len veľmi málo modrej farby, čo poukazuje na fakt, že útvary boli usporiadané do toho istého smeru a ani s časom sa toto usporiadanie nijako nemenilo a nevyvíjalo. Vo vzorkách kryštalizujúcich pri teplote 105 °C nezávisle na koncentrácií PBAT vznikalo o niečo viac útvarov usporiadaných tak, že v polarizovanom svetle vykazovali modrú farbu, avšak v porovnaní s ostatnými vzorkami bolo to množstvo zanedbateľné. Výsledné kryštalické štruktúry zmesí PLA s 15 a 30 % PBAT vytvorené na konci izotermickej výdrže pri oboch teplotách je možné vidieť na obr. 30 a 31.

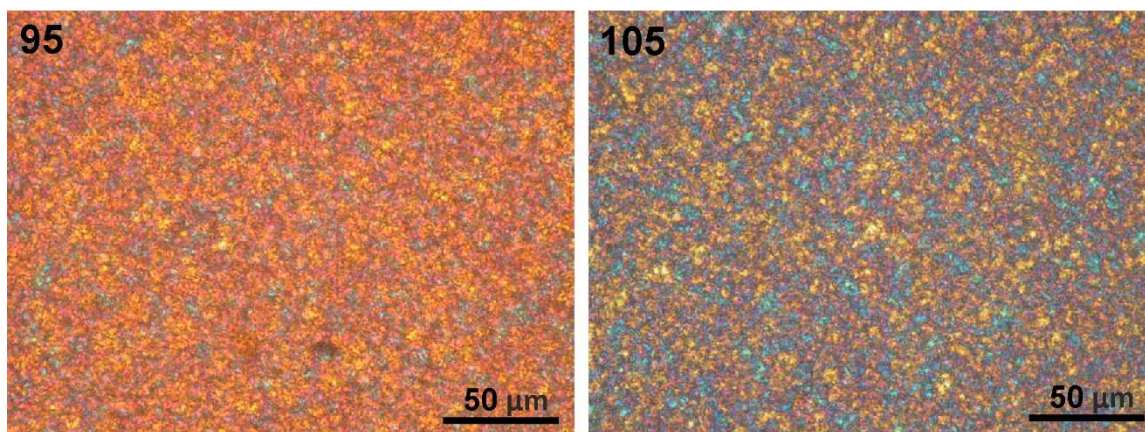


Obrázok 30 Kryštalická štruktúra vzorky D-15 po 180 min kryštalizácie pri 95 a 105 °C; skrížené polarizátory a sádrovcová doštička



Obrázok 31 Kryštalická štruktúra vzorky D-30 po 180 min kryštalizácie pri 95 a 105 °C; skrížené polarizátory a sádrovcová doštička

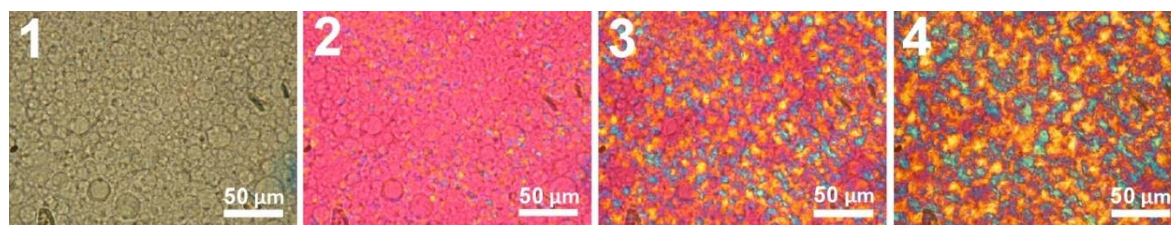
Ku kryštalizácií PLA v zmesi s kopolymérom EVA (E-15, E-30) dochádzalo na povrchu prítomných nerozpustených častíc, ktoré neinteragovali s polarizovaným svetlom. Pri oboch teplotách vzniklo veľké množstvo kryštalických útvarov, avšak presný čas ich vzniku nebolo možné rozlíšiť vzhľadom na prítomnú štruktúru aditív. Postupne bolo pozorované ubúdanie amorfnej (ružovej) fáze a rast kryštálov. Tie pri 95 °C rástli prednostne v jednom smere, čo reflektovala žltá farba, ktorej bolo v tomto prípade výrazne viac ako modrej. Pri následnom chladení z oboch izotermických teplôt na laboratórnu teplotu dochádzalo pri teplote 40-60 °C ku kryštalizácií kopolyméru EVA. Kryštalické útvary PLA od kopolyméru EVA však zo snímkov po ochladení nebolo možné rozlíšiť pre podobné útvary a farby – bol pozorovaný len ich vznik. Taktiež došlo k vylúčeniu podchladenej taveniny. Pri 105 °C lamely prednostne rástli inak orientované ako pri 95 °C, čo sa prejavilo nárastom modrej farby, ktorej bolo výrazne viac ako žltej. Postupne ubúdala amorfná fáza (ružová) až do konca kryštalizácie. Výsledná kryštalická štruktúra vzorky s 15 % kopolyméru EVA je na obr. 32.



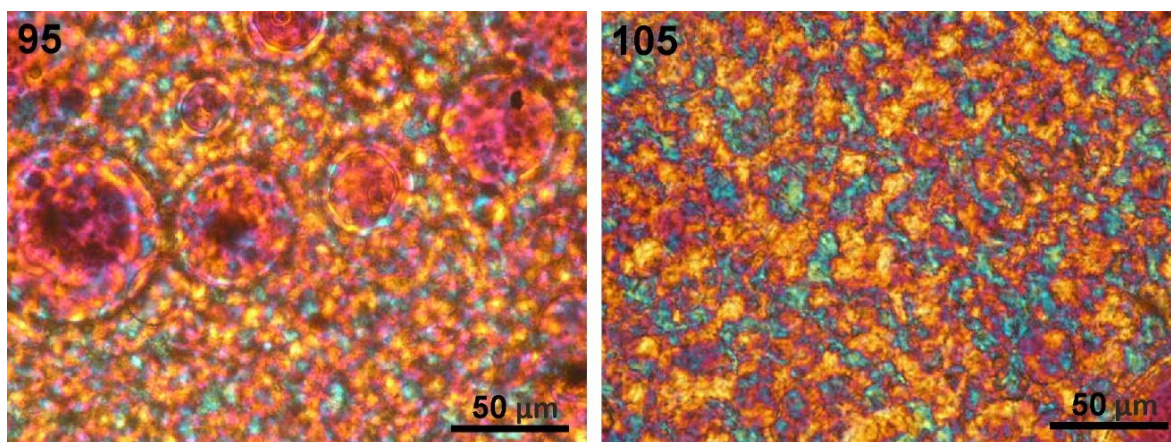
Obrázok 32 Kryštalická štruktúra vzorky E-15 po 180 min kryštalizácie pri 95 a 105 °C; skrížené polarizátory a sádrovcová doštička

Vo vzorkách s koncentráciou kopolyméru 30 % došlo k odmiešaniu EVA, čo sa prejavilo existenciou veľkých kruhových útvarov. Na obr. 34 je možné tieto kryštalické útvary vidieť na kryštalickej fáze PLA vzniknutej po 3 h kryštalizácie. Kryštalinity PLA primárne vznikali na rozhraní týchto dvoch fáz. Pri teplote 95 °C sa jednalo o veľké množstvo malých kryštalitov. Kolmá orientácia lamiel bola v tomto prípade rovnomerná a tak vznikalo približne rovnaké množstvo žltej a modrej farby. Kopolymérna zložka pri chladení kryštalizovala v odmiešaných oblastiach. V miestach kde nevykryštalizovala PLA ani EVA vznikla tmavo sfarbená podchladená tavenina.

Pri 105 °C bolo možné lepšie pozorovať kryštalizáciu PLA na hraniciach fáze EVA. Odmiešané oblasti kopolyméru bránili tvorbe nukleí PLA v týchto miestach, pokiaľ však vznikli, ich rast bol rýchly a tvorili sa sférolity. Snímky štruktúry vzorky E-30 z troch časov je možné vidieť na obr. 33. Bránenie odmiešanej fáze kopolyméru EVA vo vzniku nukleí PLA potvrdzuje výsledky práce Agrawal a kol [91]; tí uvádzajú, že prítomnosť kvapôčok EVA znižuje rýchlosť kryštalizácie a kryštalinitu PLA. Na základe pozorovania vývinu kryštalickej štruktúry sa však zdá, že toto spomalenie kryštalizácie dávalo pravdepodobne priestor vzniku väčších a viac usporiadaných kryštalických útvarov v porovnaní s ostatnými testovanými vzorkami.

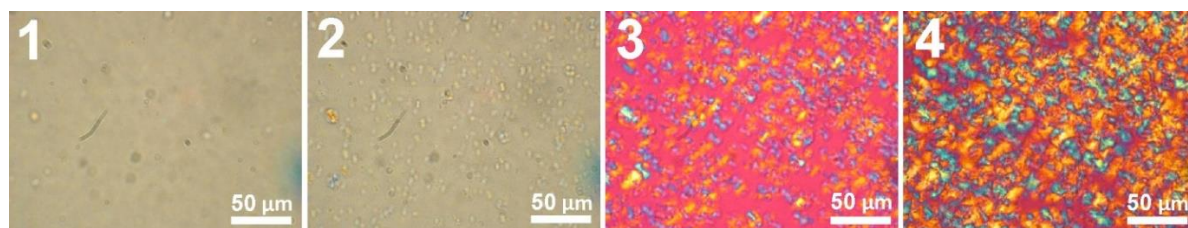


Obrázok 33 POM snímky E-30: 1. Tavenina, 2-4. Izotermická kryštalizácia pri teplote 105 °C po 24, 52 a 180 min; snímok 2-4 skrížené polarizátory a sádrovcová doštička

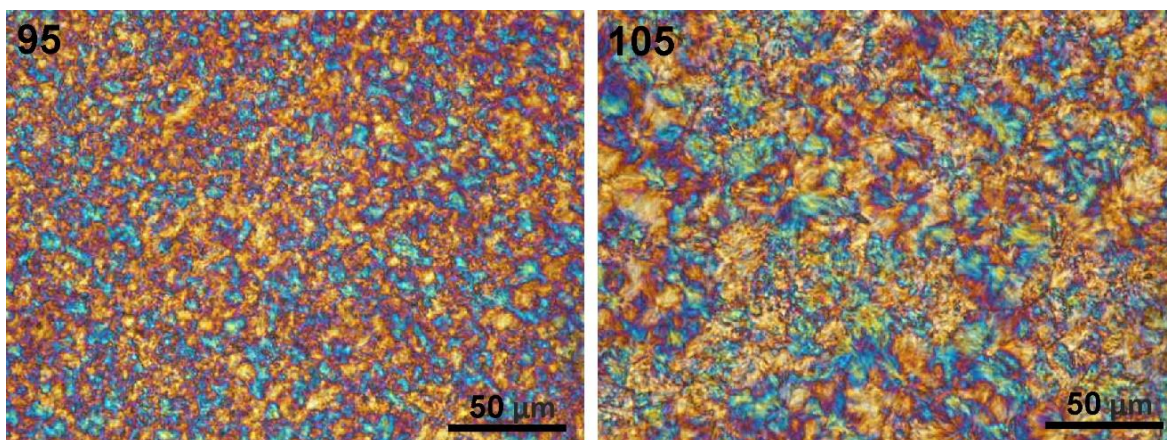


Obrázok 34 Kryštalická štruktúra vzorky E-30 po 180 min kryštalizácie pri 95 a 105 °C; skrížené polarizátory a sádrovcová doštička

Vo vzorke F prebiehala kryštalizácia veľmi rýchlo; u oboch teplôt, došlo k vykryštalizovaniu v priebehu jednej hodiny a vznik prvých útvarov bol zaznamenaný v 2 min izotermickej kryštalizácie. Pri teplote 95 °C vznikala veľmi hustá štruktúra a pri teplote 105 °C bolo možné pozorovať vznik sférolitov, ktoré veľmi rýchlo rástli. Pri chladení na laboratórnu teplotu došlo u oboch vzoriek k vylúčeniu podchladenej taveniny. Snímky taveniny v čase 6, 8 a 10 min po začiatku kryštalizácie sú uvedené na obr. 35 a štruktúra po 3 h izotermickej výdrže je na obr. 36.



Obrázok 35 POM snímky vzorky F-15: 1. Taveniny, 2-4 Izotermicčná kryštalizácia pri teplote 105 °C po 6, 8 a 10 min; snímka 3-4 skrížené polarizátory a sádrovcová doštička



Obrázok 36 Kryštalická štruktúra vzorky F-15 po 180 min kryštalizácie pri 95 a 105 °C; skrížené polarizátory a sádrovcová doštička

5 ZÁVER

Výsledky diplomovej práce sú zhrnutím súboru 10 vzoriek analyzovaných 5 analytickými metódami. Lisovaním boli na charakterizáciu pripravené vzorky z polylaktidu (PLA) v zmesi s vybranými polyesterami – polyvinylacetátom (PVAc), polykaprolaktonom (PCL), poly(butylén-adipát-ko-tereftalátom) (PBAT) a mastencom, etylénvinylacetátom (EVA), polyetylén glykolom (PEG) a citranom monosodným; obsah zmesnej zložky bol 15 % a u vzorky s PVAc, PBAT/PLA/mastek a EVA aj 30 %. Ku všetkým vzorkám boli pridané dva typy antioxidantov. Vplyv zmesných zložiek na mechanické vlastnosti a morfológiu bol porovnaný so vzorkou čistého PLA. Vzorka obsahujúca citran monosodný nebola po vylisovaní podrobená ďalšiemu testovaniu, nakoľko jej vysoká krehkosť neumožňovala ďalšie spracovanie a bolo možné pozorovať, že zložky tejto zmesi boli viditeľne odmiešané. Najvyšší index toku taveniny (MVR) vykázala zmes obsahujúca PEG (62 cm³/10 min), ktorý svojimi zmäkčujúcimi účinkami umožňuje vyššiu pohyblivosť reťazcov PLA. Značne menšie, ale predsa zvýšenie MVR bolo tiež spôsobené prídavkom PBAT, PCL a EVA. V prípade PBAT a EVA miera zvýšenia závisela na koncentrácií zmesnej zložky, kedy s rastúcou koncentráciou zmesnej zložky rástol aj MVR. V prípade prídavku PVAc nedošlo k výraznej zmene MVR.

Najperspektívnejšími zmesnými zložkami z hľadiska mechanických vlastností, ako aj kompatibility sa ukázali byť PEG a zmes PBAT/PLA/mastenec v pomere 70/25/5. V oboch prípadoch došlo k zlepšeniu ťažnosti vzoriek. V prípade prídavku PEG bola nameraná najvyššia ťažnosť, ako aj najvyšší MVR, ktorý by mohol byť problematický pri spracovaní zmesí v koncových aplikáciách. Zmes PBAT a mastenec vykazuje pozitívny účinok v zmesiach s PLA kde mastenec pôsobí ako nukleačné činidlo pre PLA a PBAT vďaka svojim mechanickým vlastnostiam zlepšuje ťažnosť a znižuje krehkosť vzoriek. Vo vzorkách s PBAT bolo zistené, že sa ťažnosť zvyšovala s rastúcim obsahom zmesnej zložky. Prídavok PVAc mechanické vlastnosti takmer vôbec neovplyvnil, došlo len k miernemu zvýšeniu modulu pružnosti pri koncentrácií PVAc 30 %. Prídavok PCL zvýšil ťažnosť vzoriek na 349 % a naopak, spôsobil pokles pevnosti a modulu pružnosti. Vzorky obsahujúce kopolymér EVA v nižšej koncentrácií taktiež zvýšili ťažnosť, avšak s rastúcim obsahom EVA vo vzorke boli mechanické vlastnosti horšie. Tento jav bol spôsobený nekompatibilitou PLA a EVA pri vyšších koncentráciách.

Neizotermická kryštalizácia vzoriek bola študovaná na DSC pri dvoch rýchlostiach chladenia (1 a 10 °C/min). Všetky vyrobené vzorky boli prevažne v amorfnom stave, čo sa pri prvom ohreve prejavilo prítomnosťou výrazného sklovitého prechodu, ako aj studenej kryštalizácie a topenia PLA. Rýchlosť chladenia nemala u väčšiny vzoriek na kryštalizáciu PLA vplyv a kryštalický podiel bol zvýšený len u vzoriek s PEG a zmesou PBAT/PLA/mastenec pri pomalejšej rýchlosti chladenia. Kryštalizácia PLA pri chladení bola pozorovaná len u zmesí obsahujúcich ako zmesnú zložku PBAT/PLA/mastenec. U zmesi s 30 % PVAc bol výrazne znížený pík studenej kryštalizácie aj topenia PLA pri prvom aj druhom ohreve a kryštalizácia podporená nebola. Pri vzorke s PVAc sa prejavil zmäkčujúci účinok posunom T_g k nižším teplotám už pri prvom ohreve,

pričom posun bol výraznejší u vzorky obsahujúcej 30 % PVAc. V zmesiach s kopolymérom EVA nebolo možné vyhodnotiť T_g PLA pretože došlo k prekryvu s topením EVA. Kopolymér EVA bránil kryštalizácii PLA, čo sa prejavilo znížením kryštalizačného píku studenej kryštalizácie ako aj píku topenia PLA pri prvom ohreve (v porovnaní s čistým PLA). V prípade druhého ohrevu pri oboch koncentráciách EVA nebolo možné pozorovať studenú kryštalizáciu PLA ani jeho topenie a je možné konštatovať, že EVA bránila PLA v kryštalizácii. Vo vzorke obsahujúcej PEG sa prejavil zmäčkový efekt výrazným znížením T_g a T_{cc} a topenie PLA sa prejavilo dvojitým píkom. Prítomnosť dvojitého píku topenia PLA je dôsledkom vzniku dvoch kryštalografických foriem PLA, formy α' , ktorá vzniká pri nižšej teplote kryštalizácie a topí sa tiež pri nižšej teplote, ale po roztopení rekryštalizuje na dokonalejšiu formu α .

Pri izotermickej kryštalizácii došlo u všetkých vzoriek k navýšeniu kryštalického podielu (v porovnaní s pôvodnými vzorkami). Taktiež došlo k rozšíreniu píku topenia, čo bolo spôsobené tvorbou malých defektných kryštálov v priebehu chladenia po izotermickej kryštalizácii na laboratórnu teplotu. U všetkých vzoriek došlo po izotermickej kryštalizácii pri 95 °C k topeniu dvojitým píkom. Bol potvrdený pozitívny vplyv PEG a zmesi PBAT/PLA/mastenec na kryštalizáciu PLA; tieto zmesi vykázali najvyššie kryštalické podiely. Vo vzorkách so zmesou obsahujúcou PBAT a mastenec došlo ku kryštalizácii PLA už v priebehu 1 h. Rozdiel medzi kryštalickým podielom vzniknutým pri 1 a 3 h činil len 10 %, čo naznačuje, že PBAT a mastenec urýchlili proces kryštalizácie PLA. Vo vzorkách obsahujúcich PEG bol dosiahnutý najvyšší kryštalický podiel (58 %) a v prípade oboch teplôt bol pozorovaný vznik dvojitého píku topenia. V prípade vzoriek obsahujúcich PVAc došlo k navýšeniu kryštalického podielu, pričom pri vyššej koncentrácii PVAc nebolo možné pozorovať na krivkách kryštalizačný pík, čo bolo spôsobené pomalou kryštalizáciou, ktorú prístroj nebol schopný zaznamenať. Vo vzorkách obsahujúcich PCL nebol potvrdený pozitívny efekt na kryštalizáciu PLA; ten by bolo možné zlepšiť kompatibilizáciou týchto dvoch zložiek, ktoré sú veľmi málo miešateľné. Vo vzorkách s kopolymérom EVA bol kryštalický podiel v prípade oboch koncentrácií navýšený a kryštalizácia prebiehala predovšetkým na rozhraní fáz, čo bolo možné pozorovať pomocou POM. Vznikajúce kryštalické útvary pozorované pomocou POM interagovali s polarizovaným svetlom až od určitej veľkosti (individuálnej u každej zmesi). Pri izotermickej kryštalizácii pri teplote 95 °C bol na mikroskope u všetkých vzoriek pozorovaný vznik menších kryštalických útvarov a kryštalická štruktúra sa javila hustejšia. Vznik sférolitickej štruktúry bol pozorovaný len pri teplote 105 °C u troch vzoriek, a to v prípade zmesi s 30 % PVAc, 30 % EVA a 15 % PEG. Vzorky sa líšili pomerom žltej a modrej farby v priebehu rastu aj na konci kryštalizácie, čo pravdepodobne súvisí s natočením lamiel vznikajúcich kryštalických útvarov. V porovnaní s literatúrou je zrejmé, že sférolitická štruktúra PLA vzniká pri vysokých teplotách kryštalizácie, s vyšším podchladením potom rastie počet zárodkov, sférolity vznikajú ojedinele a kryštalické útvary sú malé a pravdepodobne tiež viac defektné.

Výsledky práce sa nie vždy zhodovali s výsledkami prezentovanými v literatúre. Dôvodom je predovšetkým značne vyšší podiel zmesných zložiek (bežne 0,5-5 %) a tiež nízka teplota

izotermickej kryštalizácie (v literatúre 120-140 °C, čomu odpovedá teplotná oblasť studenej kryštalizácie). Týmto však práca oblasť štúdia kryštalizačnej schopnosti PLA za izotermických podmienok značne rozširuje ako aj vhl'adom do morfológie kryštalickej štruktúry, ktorá vzniká. Ďalším dôvodom, nezhôd výsledkov práce s literatúrou, je typ PLA a podmienky testovania, napríklad u mechanických vlastností. Z oblasti neizotermickej kryštalizácie je možné pre ďalšiu prácu navrhnúť štúdium zmesí s množstvom zmesnej zložky v rozsahu 1-15 %, ktoré literatúra takmer neprezentuje.

6 ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK

PLA	Polylaktid
PBAT	Poly(butylénadipát-ko-tereftalát)
PCL	Polykaprolakton
EVA	Etylényvinylacetát
PS	Polystyrén
PP	Polypropylén
PE	Polyetylén
ILS	Iónové kvapaliny fosfoniového typu
ESO	Epoxidový sójový olej
PVC	Polyvinylchlorid
GMA	Glycidylmetakrylát
DCP	Dikumylperoxid
TBC	Tributylcitrát
TPP	Trifenylfosfit
LA	Kyselina mliečna
PLLA	L-forma polylaktidu
PDLA	D-forma polylaktidu
PDLLA	DL-forma polylaktidu
M_w	Molekulová hmotnosť
T_g	Teplota sklovitého prechodu
T_m	Teplota topenia
ROP	Polymerácia za otvorenia kruhu
OLLA	Oligoména kyselina mliečna
DSC	Diferenčná kompenzačná kalorimetria
T_{cc}	Teplota studenej kryštalizácie
PET	Polyetyléntereftalát
PEG	Polyetylénglykol
MVR	Index toku taveniny

χ_c	Kryštalický podiel
ΔH_t	Entalpia topenia polyméru
ΔH_{cc}	Entalpia studenej kryštalizácie polyméru
ΔH_t^0	Entalpia topenia 100 % kryštalického polyméru
T_c	Teplota kryštalizácie z taveniny
POM	Polarizačná optická mikroskopia
A	Amorfná fáza
E	Modul pružnosti
σ_E	Medza úmernosti
σ_r	Medza pružnosti
σ_{Kh}	Horná medza sklzu
σ_{Kd}	Dolná medza sklzu
σ_t	Medza pevnosti v ťahu

7 ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY

- [1] DARENSBOURG, Donald J. Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications.(Book review). *Journal of the American Chemical Society* [online]. American Chemical Society, 2011, 133(18), 7237 [cit. 2021-5-10]. ISSN 0002-7863.
- [2] SIN, Lee Tin. Polylactic Acid: PLA Biopolymer Technology and Applications. 2012. ISBN 9781437744606. Dostupné z: doi:10.1016/C2010-0-65966-9
- [3] ZHANG, Zhan Ying, Bo JIN a Joan M. KELLY. Production of lactic acid from renewable materials by *Rhizopus fungi*. *Biochemical Engineering Journal*. 2007, 35(3), 251-263. ISSN 1369703X. Dostupné z: doi:10.1016/j.bej.2007.01.028
- [4] WANG, Ying, Yukihiro TASHIRO a Kenji SONOMOTO. Fermentative production of lactic acid from renewable materials: Recent achievements, prospects, and limits. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. 2015, 119(1), 10-18. ISSN 13891723. Dostupné z: doi:10.1016/j.jbiosc.2014.06.003
- [5] NARAYANAN, Niju, Pradip K. ROYCHOUDHURY a Aradhana SRIVASTAVA. L () lactic acid fermentation and its product polymerization. *Electronic Journal of Biotechnology*. 2004, 7(2), 0-0. ISSN 0717-3458. Dostupné z: doi:10.2225/vol7-issue2-fulltext-7
- [6] REDDY, Gopal, Md. ALTAF, B.J. NAVEENA, M. VENKATESHWAR a E. Vijay KUMAR. Amylolytic bacterial lactic acid fermentation — A review. *Biotechnology Advances*. 2008, 26(1), 22-34. ISSN 07349750. Dostupné z: doi:10.1016/j.biotechadv.2007.07.004
- [7] KOMESU, A, Jar DE OLIVEIRA, Lhd MARTINS, Mrw MACIEL a R MACIEL. Lactic Acid Production to Purification: A Review. *Bioresources* [online]. NORTH CAROLINA STATE UNIV DEPT WOOD & PAPER SCI, 2017, 12(2), 4364-4383 [cit. 2021-5-10]. ISSN 1930-2126. Dostupné z: doi:10.15376/biores.12.2.Komesu
- [8] STRIDSBERG, Kajsa. Controlled ring-opening polymerization: Polymers with designed macromolecular architecture [online]. 2000 [cit. 2021-5-10]. ISBN 9171705228.
- [9] MOON, Sung Il, Chan Woo LEE, Masatoshi MIYAMOTO a Yoshiharu KIMURA. Melt polycondensation of L -lactic acid with Sn(II) catalysts activated by various proton acids: A direct manufacturing route to high molecular weight Poly(L -lactic acid. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* [online]. New York: John Wiley & Sons, 2000, 38(9), 1673-1679 [cit. 2021-5-10]. ISSN 0887-624X. Dostupné z: doi:10.1002/(SICI)1099-0518(20000501)38:9<1673::AID-POLA33>3.0.CO;2-T
- [10] KUCHARCZYK, Pavel, Ida POLJANSEK a Vladimir SEDLARIK. The Effect of Various Catalytic Systems on Solid-State Polymerization of Poly-(L-lactic acid). *Journal of macromolecular science. Part A, Pure and applied chemistry* [online]. Taylor & Francis Group,

2012, 49(10), 795-805 [cit. 2021-5-10]. ISSN 1060-1325. Dostupné z: doi:10.1080/10601325.2012.714312

[11] TAKENAKA, Makoto, Yoshiharu KIMURA a Hitomi OHARA. Molecular weight increase driven by evolution of crystal structure in the process of solid-state polycondensation of poly(l-lactic acid). *Polymer (Guilford)* [online]. Elsevier, 2017, 126, 133-140 [cit. 2021-5-10]. ISSN 0032-3861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2017.08.036

[12] MOON, S.-I., C.-W. LEE, I. TANIGUCHI, M. MIYAMOTO a Y. KIMURA. Melt/solid polycondensation of l -lactic acid: an alternative route to poly(l -lactic acid) with high molecular weight. *Polymer*. 2001, 42(11), 5059-5062. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/S0032-3861(00)00889-2

[13] PENG, Bo, Hongbing HOU, Fangchao SONG, Linbo WU a Bo PENG. Synthesis of High Molecular Weight Poly(l-lactic acid) via Melt/Solid State Polycondensation. II. Effect of Precrystallization on Solid State Polycondensation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. 2012, 51(14), 5190-5196-5190-5196 [cit. 2021-5-10]. ISSN 0888-5885. Dostupné z: doi:10.1021/ie202192q

[14] AURAS, Rafael. Poly(lacticacid): synthesis, structures, properties, processing, and applications. Hoboken, N.J.: Wiley, c2010, s. 4-13. Wileyseries on polymerengineering and technology. ISBN 978-0-470-29366-9.

[15] DUBOIS, Philippe, Jean-Marie RAQUEZ a Olivier COULEMBIER. *Handbook of ring-opening polymerization*. Weinheim: Wiley-VCH, 2009, XVIII, 408 s. : ill. ISBN 978-3-527-31953-4.

[16] COULEMBIER, O., et al. From controlled ring-opening polymerization to biodegradable aliphatic polyester: Especially poly(β -malic acid) derivatives. *Progress in Polymer Science*. 2006, 31, p. 723–747.

[17] CHEN, Guang-Xin, Hun-Sik KIM, Eung-Soo KIM a Jin-San YOON. Synthesis of highmolecular-weight poly(l-lactic acid) through the direct condensation polymerization of l-lactic acid in bulk state. *European Polymer Journal* [online]. 2006, 42(2), 468-472 [cit. 2016-02-18]. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2005.07.022. ISSN 00143057. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0014305705003216>

[18] NAGARAJAN, Vidhya, Amar K. MOHANTY a Manjusri MISRA. Crystallization behavior and morphology of polylactic acid (PLA) with aromatic sulfonate derivative. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2016, 133(28), n/a-n/a [cit. 2020-11-19]. ISSN 0021-8995. Dostupné z: doi:10.1002/app.43673

[19] SAEIDLOU, S. a M. A. HUNEAULT. Poly(lactic acid) crystallization. *Progress in Polymer Science*. 2012, 37(12), 1657-1677. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.07.005>.

- [20] FENG, Yongqi, Piming MA, Pengwu XU, Ruyin WANG, Weifu DONG, Mingqing CHEN a Cornelis JOZIASSE. The crystallization behavior of poly(lactic acid) with different types of nucleating agents. *International journal of biological macromolecules* [online]. Elsevier B.V, 2018, 106, 955-962 [cit. 2020-11-19]. ISSN 0141-8130. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijbiomac.2017.08.095
- [21] RAHMAN, Nelly, Takahiko KAWAI, Go MATSUBA, et al. Effect of Polylactide Stereocomplex on the Crystallization Behavior of Poly(l -lactic acid). *Macromolecules*. 2009, 42(13), 4739-4745. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/ma900004d
- [22] CARTIER, L., T. OKIHARA, Y. IKADA, H. TSUJI, J. PUIGGALI a B. LOTZ. Epitaxial crystallization and crystalline polymorphism of polylactides. *Polymer* [online]. Elsevier Science, 2000, 41(25), 8909-8919 [cit. 2020-11-19]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/S0032-3861(00)00234-2
- [23] TSUJI, H. Poly(lactic acid) stereocomplexes: A decade of progress. *Advanced Drug Delivery Reviews* [online]. ELSEVIER, 2016, 107, 97-135 [cit. 2020-11-19]. ISSN 0169-409X. Dostupné z: doi:10.1016/j.addr.2016.04.017
- [24] LI, Hongbo a Michel A HUNEAULT. Effect of nucleation and plasticization on the crystallization of poly(lactic acid). *Polymer (Guilford)* [online]. Elsevier, 2007, 48(23), 6855-6866 [cit. 2021-5-10]. ISSN 0032-3861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2007.09.020
- [25] WOLF, Oliver et al. Techno-economic Feasibility of Largescale Production of Bio-based Polymers in Europe. Technical Report EUR 22103 EN, 2005, ISBN 92- 79-01230-4
- [26] MOHANTY, Amar K., MANJURSI, Misra, DRZAL, Lawrence T. Natural Fibers, Biopolymers and Their Composites. [s.l.] : [s.n.], 2005. 875 s. ISBN 084931741X.
- [27] DOMB, Abraham J., KOST, Joseph, WISEMAN, David M. Handbook of Biodegradable Polymers. Vol. 7. Amsterdam : [s.n.], 1997. ISBN 90-5702-153-6. Polygloco- lide and polylactide, s. 3-21.
- [28] GUO, Yanmei, Jun SHAO a Haoqing HOU. The toughening behavior of PLLA and its asymmetric PLLA/PDLA blends with lower optical purity. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2017, 134(17), n/a-n/a [cit. 2020-11-23]. ISSN 0021-8995. Dostupné z: doi:10.1002/app.44730
- [29] LIM, L.-T., R. AURAS a M. RUBINO. Processing technologies for poly(lactic acid). *Progress in Polymer Science*. 2008, 33(8), 820-852. ISSN 00796700. Dostupné z: doi:10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004
- [30] COOPER-WHITE, Justin J. a Michael E. MACKAY. Rheological properties of poly(lactides). Effect of molecular weight and temperature on the viscoelasticity of poly(l -lactic

acid. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* [online]. New York: John Wiley & Sons, 1999, 37(15), 1803-1814 [cit. 2020-11-25]. ISSN 0887-6266. Dostupné z: doi:10.1002/(SICI)1099-0488(19990801)37:15<1803::AID-POLB5>3.0.CO;2-M

[31] ANDERSON, Kelly S, Kathleen M SCHRECK a Marc A HILLMYER. Toughening Polylactide. *Polymer reviews* [online]. Taylor & Francis Group, 2008, 48(1), 85-108 [cit. 2020-11-25]. ISSN 1558-3724. Dostupné z: doi:10.1080/15583720701834216

[32] LIU, Hz a Jw ZHANG. Research Progress in Toughening Modification of Poly(lactic acid). *Journal Of Polymer Science Part B-Polymer Physics* [online]. WILEY-BLACKWELL, 2011, 49(15), 1051-1083 [cit. 2020-11-25]. ISSN 0887-6266. Dostupné z: doi:10.1002/polb.22283

[33] SINCLAIR, R. G. The Case for Polylactic Acid as a Commodity Packaging Plastic. *Journal of macromolecular science. Part A, Pure and applied chemistry* [online]. *Taylor & Francis Group*, 1996, 33(5), 585-597 [cit. 2020-11-26]. ISSN 1060-1325. Dostupné z: doi:10.1080/10601329608010880

[34] Biobased Polylactide (PLA) Nanocomposites. ANTEC 2005 Plastics: Annual Technical Conference, Volume 1. *Society of Plastics Engineers*, 2005, s. 1-5. ISBN 9780975370728. Dostupné také z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/rcid:kpANTECPQ1/id:kt003S0KT1/antec-2005-plastics-annual-2/biobased-polylactide?kpromoter=Summon>

[35] MARTINO, V. P., A. JIMÉNEZ a R. A. RUSECKAITE. Processing and characterization of poly(lactic acid) films plasticized with commercial adipates. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. Hoboken: Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, 2009, 112(4), 2010-2018 [cit. 2020-11-27]. ISSN 0021-8995. Dostupné z: doi:10.1002/app.29784

[36] ALI, Fathilah, Young-wook CHANG, Shin Choon KANG a Joon Yong YOON. Thermal, mechanical and rheological properties of poly (lactic acid)/epoxidized soybean oil blends. *Polymer Bulletin* [online]. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2009, 62(1), 91-98 [cit. 2020-11-27]. ISSN 0170-0839. Dostupné z: doi:10.1007/s00289-008-1012-9

[37] FOWLKS, Alison C. a Ramani NARAYAN. The effect of maleated polylactic acid (PLA) as an interfacial modifier in PLA-talc composites. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. Hoboken: Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, 2010, 118(5), 2810-2820 [cit. 2020-11-27]. ISSN 0021-8995. Dostupné z: doi:10.1002/app.32380

[38] LIM, L.-T., R. AURAS a M. RUBINO. Processing technologies for poly(lactic acid). *Progress in Polymer Science*. 2008, 33(8), 820-852. ISSN 00796700. Dostupné z: doi:10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004

- [39] AHMED, J. a S. K. VARSHNEY. Polylactides — Chemistry, Properties and Green Packaging Technology: a Review. *International Journal of Food Properties* [online]. 2011, č. 14, s. 37–58 [cit. 2012-11-06]. ISSN 1094-2912. DOI: 10.1080/10942910903125284.
- [40] RASAL, R. M., A. V. JANORKAR a D. E HIRT. Poly(lactic acid) modifications. *Progress in Polymer Science* [online]. 2010, č. 35, s. 338–356 [cit. 2012-11-06]. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2009.12.003
- [41] MATERIALS: PLA Properties Get a Boost. *Plastics Technology* [online]. 2011 [cit. 2012-11-06]. Dostupné z: <http://www.ptonline.com/products/materials-plaproperties-get-a-boost>
- [42] Makrogol. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2020-12-03]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Makrogol>
- [43] Polyvinylacetát. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2020-12-03]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Polyvinylacet%C3%A1t>
- [44] Polybutylene adipate terephthalate. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2020-12-03]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Polybutylene_adipate_terephthalate
- [45] Polycaprolactone. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2020-12-03]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Polycaprolactone>
- [46] Etylenvinylacetát. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2020-12-03]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Ethylene-vinyl_acetate
- [47] Citronan sodný. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2020-12-03]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/Citronan_sodn%C3%BD
- [48] BAIARDO, M, G FRISONI, M SCANDOLA, M RIMELEN, D LIPS, K RUFFIEUX a E WINTERMANTEL. Thermal and mechanical properties of plasticized poly(L-lactic acid). *Journal Of Applied Polymer Science* [online]. JOHN WILEY & SONS, 2003, 90(7), 1731-1738 [cit. 2020-12-04]. ISSN 0021-8995.
- [49] MARTIN, O. a L. AVÉROUS. Poly(lactic acid): Plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. *Polymer* [online]. 2001, 42(14), 6209-6219 [cit. 2020-12-04]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/S0032-3861(01)00086-6
- [50] BLACKBURN, R.S., et al. *Biodegradable and sustainable fibres* . [s.l.] : [s.n.], 2005. 464 s. ISBN 1 85573 916 X

- [51] STEINBUCHER, Alexander, MERCHESSAULT, Robert H. Biopolymers for medical and pharmaceutical applications. Vol. 1. [s.l.] : [s.n.], 2005. ISBN 978-3- 527-311. Polylactides, s. 186-219.
- [52] LI, Feng-jiao, Shui-dong ZHANG, Ji-zhao LIANG a Jun-zhe WANG. Effect of polyethylene glycol on the crystallization and impact properties of polylactide-based blends. *Polymers for Advanced Technologies* [online]. 2015, 26(5), 465-475 [cit. 2020-12-07]. ISSN 1042-7147. Dostupné z: doi:10.1002/pat.3475
- [53] SUNGSANIT, K., N. KAO a S. N. BHATTACHARYA. Properties of linear poly(lactic acid)/polyethylene glycol blends. *Polymer Engineering & Science* [online]. Hoboken: Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, 2012, 52(1), 108-116 [cit. 2020-12-07]. ISSN 0032-3888. Dostupné z: doi:10.1002/pen.22052
- [54] HU, Y, Y.S HU, V TOPOLKARAEV, A HILTNER a E BAER. Crystallization and phase separation in blends of high stereoregular poly(lactide) with poly(ethylene glycol). *Polymer (Guilford)* [online]. Elsevier, 2003, 44(19), 5681-5689 [cit. 2020-12-07]. ISSN 0032-3861. Dostupné z: doi:10.1016/S0032-3861(03)00609-8
- [55] PAN, P, W KAI, B ZHU, T DONG a Y INOUE. Polymorphous crystallization and multiple melting behavior of Poly(L-lactide): Molecular weight dependence. *Macromolecules* [online]. AMER CHEMICAL SOC, 2007, 40(19), 6898-6905 [cit. 2020-12-09]. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/ma071258d
- [56] JIANG, L, Mp WOLCOTT a Jw ZHANG. Study of biodegradable polyactide/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends. *Biomacromolecules* [online]. AMER CHEMICAL SOC, 2006, 7(1), 199-207 [cit. 2020-12-10]. ISSN 1525-7797. Dostupné z: doi:10.1021/bm050581q
- [57] GU, Shu-ying, Ke ZHANG, Jie REN a Hui ZHAN. Melt rheology of polylactide/poly(butylene adipate- co-terephthalate) blends. *Carbohydrate polymers* [online]. Elsevier, 2008, 74(1), 79-85 [cit. 2020-12-10]. ISSN 0144-8617. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbpol.2008.01.017
- [58] HONGDILOKKUL, P., K. KEERATIPINIT, S. CHAWTHAI, B. HARARAK, M. SEADAN a S. SUTTIRUENGWONG. A study on properties of PLA/PBAT from blown film process. In: *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* [online]. Institute of Physics Publishing, 2015 [cit. 2020-12-10]. ISSN 17578981. Dostupné z: doi:10.1088/1757-899X/87/1/012112
- [59] COCK, F, Aa CUADRI, M GARCIA-MORALES a P PARTAL. Thermal, rheological and microstructural characterisation of commercial biodegradable polyesters. *Polymer Testing* [online]. ELSEVIER SCI, 2013, 32(4), 716-723 [cit. 2020-12-12]. ISSN 0142-9418. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymertesting.2013.03.015

- [60] LÓPEZ-RODRÍGUEZ, N., A. LÓPEZ-ARRAIZA, E. MEAURIO a J. R. SARASUA. Crystallization, morphology, and mechanical behavior of polylactide/poly(ϵ -caprolactone) blends. *Polymer Engineering & Science* [online]. Hoboken: Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, 2006, 46(9), 1299-1308 [cit. 2020-12-12]. ISSN 0032-3888. Dostupné z: doi:10.1002/pen.20609
- [61] JEONG, Heeseok, Jeongwon RHO, Ji-yeon SHIN, Deuk LEE, Taeseon HWANG a Kwang KIM. Mechanical properties and cytotoxicity of PLA/PCL films. *Biomedical Engineering Letters* [online]. Korea: The Korean Society of Medical and Biological Engineering, 2018, 8(3), 267-272 [cit. 2020-12-12]. ISSN 2093-9868. Dostupné z: doi:10.1007/s13534-018-0065-4
- [62] DELL'ERBA, R, G GROENINCKX, G MAGLIO, M MALINCONICO a A MIGLIOZZI. Immiscible polymer blends of semicrystalline biocompatible components: thermal properties and phase morphology analysis of PLLA/PCL blends. *Polymer* [online]. ELSEVIER SCI, 2001, 42(18), 7831-7840 [cit. 2020-12-12]. ISSN 0032-3861. Dostupné z: doi:10.1016/S0032-3861(01)00269-5
- [63] KRISHNAN, Sukhila, Priyanka PANDEY, Smita MOHANTY a Sanjay K NAYAK. Toughening of Polylactic Acid: An Overview of Research Progress. *Polymer-plastics technology and engineering* [online]. Taylor & Francis, 2016, 55(15), 1623-1652 [cit. 2020-12-12]. ISSN 0360-2559. Dostupné z: doi:10.1080/03602559.2015.1098698
- [64] GAJRIA, Ajay M, Vipul DAVÉ, Richard A GROSS a Stephen P. MCCARTHY. Miscibility and biodegradability of blends of poly(lactic acid) and poly(vinyl acetate). *Polymer (Guilford)* [online]. Elsevier, 1996, 37(3), 437-444 [cit. 2020-12-12]. ISSN 0032-3861. Dostupné z: doi:10.1016/0032-3861(96)82913-2
- [65] KENAWY, El-refaie, Gary L BOWLIN, Kevin MANSFIELD, John LAYMAN, David G SIMPSON, Elliot H SANDERS a Gary E WNEK. Release of tetracycline hydrochloride from electrospun poly(ethylene-co-vinylacetate), poly(lactic acid), and a blend. *Journal of controlled release* [online]. Elsevier B.V, 2002, 81(1-2), 57-64 [cit. 2020-12-13]. ISSN 0168-3659. Dostupné z: doi:10.1016/S0168-3659(02)00041-X
- [66] JARUŠEK, Jaroslav. Metody zkoumání polymerů. Pardubice : Vysoká škola chemicko-technologická v Pardubicích, 1984. 105 s. 55-706-84
- [67] *Investigation of Polymers with Differential Scanning Calorimetry* [online]. [cit. 2021-04-22]. Dostupné z: <https://polymerscience.physik.hu-berlin.de/docs/manuals/DSC.pdf>.
HUMBOLDT UNIVERSITÄT ZU BERLIN " MATHEMATISCH-
NATURWISSENSCHAFTLICHE FAKULTÄT I " INSTITUT FÜR PHYSIK.
- [68] SOCKA, M, M BRZEZINSKI, A MICHALSKI, A KACPRZAK, T MAKOWSKI, A DUDA a M SOCKA. Self-Assembly of Triblock Copolymers from Cyclic Esters as a Tool for

Tuning Their Particle Morphology. *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids* [online]. 2018, 34(12), 3701-3710 [cit. 2021-04-21]. ISSN 07437463. Dostupné z: doi:10.1021/acs.langmuir.8b00440

[69] SINGLA, Rajendra Kumar, Mohammad Tahir ZAFAR, Saurindra N. MAITI a Anup K. GHOSH. Physical blends of PLA with high vinyl acetate containing EVA and their rheological, thermo-mechanical and morphological responses. *Polymer Testing*. 2017, 63, 398-406. ISSN 01429418. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymertesting.2017.08.042

[70] TABI, Tamas. The application of the synergistic effect between the crystal structure of poly(lactic acid) (PLA) and the presence of ethylene vinyl acetate copolymer (EVA) to produce highly ductile PLA/EVA blends. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. Springer, 2019, 138(2), 1287 [cit. 2021-04-12]. ISSN 1388-6150. Dostupné z: doi:10.1007/s10973-019-08184-x

[71] SANGEETHA, V. H., Ravi Babu VALAPA, S. K. NAYAK a T. O. VARGHESE. Investigation on the Influence of EVA Content on the Mechanical and Thermal Characteristics of Poly(lactic acid) Blends. *Journal of Polymers and the Environment*. 2018, 26(1), 1-14. ISSN 1566-2543. Dostupné z: doi:10.1007/s10924-016-0906-0

[72] *Ingeo™ Biopolymer AW 240D* [online]. USA: NatureWorks, 2021 [cit. 2021-4-29]. Dostupné z https://www.natureworksllc.com/~media/technical_resources/technical_data_sheets/technicaldatasheet_aw240d.pdf

[73] *VINNEX® 2525* [online]. Wacker chemie, 2021 [cit. 2021-4-29]. Dostupné z: <https://www.wacker.com/h/en-us/polymer-resins/polyvinyl-acetate-copolymers/vinnex-2525/p/000012342>

[74] *TRIISO: Delivering better chemistry* [online]. USA, 2019 [cit. 2021-4-29]. Dostupné z: <https://www.tri-iso.com/perstorp/capa-6500.html>

[75] *BioBatch Compounds* [online]. TevhnoCompound [cit. 2021-5-4]. Dostupné z: <https://www.technocompound.com/en/products-applications/biobatch>

[76] *Omnexus: The material selection platform* [online]. SpecialChem, 2021 [cit. 2021-4-29]. Dostupné z: <https://omnexus.specialchem.com/product/t-exxonmobil-chemical-escorene-ultra-ul-02528cc>

[77] *Technical Bulletin: Pluriol E8000 Polyethylene Glycol*. New Jersey: BASF, 2005.

[78] JIA, Shikui, Demei YU, Yan ZHU, Zhong WANG, Ligui CHEN a Lei FU. Morphology, Crystallization and Thermal Behaviors of PLA-Based Composites: Wonderful Effects of Hybrid

GO/PEG via Dynamic Impregnating. *Polymers*. 2017, 9(12). ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym9100528

[79] WACHIRAHUTTAPONG, Sunanta, Chanchai THONGPIN a Narongrit SOMBATSOMPOP. Effect of PCL and Compatibility Contents on the Morphology, Crystallization and Mechanical Properties of PLA/PCL Blends. *Energy procedia* [online]. Elsevier, 2016, 89, 198-206 [cit. 2021-04-12]. ISSN 1876-6102. Dostupné z: doi:10.1016/j.egypro.2016.05.026

[80] TABI, Tamas. The application of the synergistic effect between the crystal structure of poly(lactic acid) (PLA) and the presence of ethylene vinyl acetate copolymer (EVA) to produce highly ductile PLA/EVA blends. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. Springer, 2019, 138(2), 1287 [cit. 2021-04-12]. ISSN 1388-6150. Dostupné z: doi:10.1007/s10973-019-08184-x

[81] YU, Fengmei, Tao LIU, Xiuli ZHAO, Xuejiang YU, Ai LU a Jianhua WANG. Effects of talc on the mechanical and thermal properties of polylactide. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. Hoboken: Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, 2012, 125(S2), E99-E109 [cit. 2021-04-13]. ISSN 0021-8995. Dostupné z: doi:10.1002/app.36260

[82] PHETWAROTAI, Worasak a Duangdao AHT-ONG. Isothermal crystallization behaviors and kinetics of nucleated polylactide/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blend films with talc. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. Dordrecht: Springer Netherlands, 2016, 126(3), 1797-1808 [cit. 2021-04-13]. ISSN 1388-6150. Dostupné z: doi:10.1007/s10973-016-5669-2

[83] YEH, Jen-taut, Chi-hui TSOU, Chi-yuan HUANG, Kan-nan CHEN, Chin-san WU a Wan-lan CHAI. Compatible and crystallization properties of poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. Hoboken: Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, 2010, 116(2), 680-687 [cit. 2021-04-13]. ISSN 0021-8995. Dostupné z: doi:10.1002/app.30907

[84] LI, Feng-jiao, Ji-zhao LIANG, Shui-dong ZHANG a Bo ZHU. Tensile Properties of Polylactide/Poly(ethylene glycol) Blends. *Journal of Polymers and the Environment* [online]. New York: Springer US, 2015, 23(3), 407-415 [cit. 2021-04-15]. ISSN 1566-2543. Dostupné z: doi:10.1007/s10924-015-0718-7

[85] ANDERSON, Ks, Km SCHRECK a Ma HILLMYER. Toughening polylactide. *Polymer Reviews* [online]. TAYLOR & FRANCIS, 2008, 48(1), 85-108 [cit. 2021-04-15]. ISSN 1558-3724. Dostupné z: doi:10.1080/155837207018342

- [86] KRISHNAN, Sukhila, Priyanka PANDEY, Smita MOHANTY a Sanjay K NAYAK. Toughening of Polylactic Acid: An Overview of Research Progress. *Polymer-plastics technology and engineering* [online]. Taylor & Francis, 2016, 55(15), 1623-1652 [cit. 2021-04-16]. ISSN 0360-2559. Dostupné z: doi:10.1080/03602559.2015.1098698
- [87] ZENG, Jian-bing, Kun-ang LI a An-ke DU. Compatibilization strategies in poly(lactic acid)-based blends. *RSC Advances* [online]. 2015, 5(41), 32546-32565 [cit. 2021-04-15]. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/c5ra01655j
- [88] SANGEETHA, V., Ravi VALAPA, S. NAYAK a T. VARGHESE. Investigation on the Influence of EVA Content on the Mechanical and Thermal Characteristics of Poly(lactic acid) Blends. *Journal of Polymers and the Environment* [online]. New York: Springer US, 2018, 26(1), 1-14 [cit. 2021-04-15]. ISSN 1566-2543. Dostupné z: doi:10.1007/s10924-016-0906-0
- [89] ZHANG, J, K TASHIRO, H TSUJI a Aj DOMB. Disorder-to-order phase transition and multiple melting behavior of poly(L-lactide) investigated by simultaneous measurements of WAXD and DSC. *Macromolecules* [online]. AMER CHEMICAL SOC, 2008, 41(4), 1352-1357 [cit. 2021-04-15]. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/ma0706071
- [90] KALISH, Jeffrey P, Kaoru AOU, Xiaozhen YANG a Shaw Ling HSU. Spectroscopic and thermal analyses of α' and α crystalline forms of poly(l-lactic acid). *Polymer (Guilford)* [online]. Elsevier, 2011, 52(3), 814-821 [cit. 2021-04-15]. ISSN 0032-3861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2010.12.042
- [91] AGRAWAL, Pankaj, Aylanna ARAÚJO, Jéssica LIMA, Shirley CAVALCANTI, Daniel FREITAS, Giselly FARIAS, Marcelo UEKI a Tomás MÉLO. Rheology, Mechanical Properties and Morphology of Poly(lactic acid)/Ethylene Vinyl Acetate Blends. *Journal of Polymers and the Environment* [online]. New York: Springer US, 2019071, 27(7), 1439-1448 [cit. 2021-04-16]. ISSN 1566-2543. Dostupné z: doi:10.1007/s10924-019-01445-8
- [92] *Differential scanning calorimetry* [online]. Polymer Science Learning Center, 2021 [cit. 2021-5-14]. Dostupné z: <https://www.pslc.ws/macrog/dsc.htm>
Copy reference